

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-098350

(43)Date of publication of application : 16.05.1986

(51)Int.CI. G03C 7/38
G03C 7/26

(21)Application number : 59-220287

(71)Applicant : KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.1984

(72)Inventor : KIMURA TOSHIHIKO
NAKAGAWA SATOSHI
KATO KATSUNORI

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

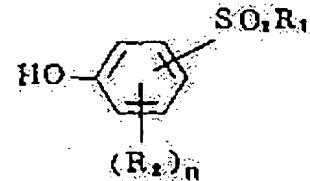
PURPOSE: To obtain a photosensitive material high in sensitivity, enhanced in developed color density by incorporating a specified magenta coupler and a specified phenol derivative in a photographic constituent layer.

CONSTITUTION: The photographic constituent layer contains the photographic magenta coupler represented by general formula [I] and the phenol derivative represented by general formula [II], thus permitting the obtained magenta dye image to be high in sensitivity and color development performance, prevented from deterioration of said performance with the lapse of time, superior in formalin resistance and storage stability. In formulae [I], [II], Ar is aryl; X is alkyl, cycloalkyl, or aryl; Z is a group releasable at the time of the coupling reaction with the oxidation product of a color developing agent; R1 is alkyl, alkenyl, cycloalkyl, aryl, alkoxy, or amino; R2 is a monovalent group; and n is an integer of 0W3, and when it is 2 or 3, each of R2 may be same or different.

- 規 定 の I -



- 規 定 の II -



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Best Available Copy

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-98350

⑫ Int. Cl. 4
 G 03 C 7/38
 7/26

識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和61年(1986)5月16日
 7915-2H
 6771-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全37頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑮ 特願 昭59-220287
 ⑯ 出願 昭59(1984)10月19日

⑰ 発明者 木村 寿彦 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑱ 発明者 仲川 敏 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑲ 発明者 加藤 勝徳 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑳ 出願人 小西六写真工業株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 ㉑ 代理人 弁理士 市之瀬 宮夫

明 稿 書

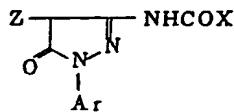
1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

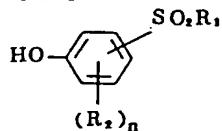
下記一般式 [I] で示されるマゼンタカブラーおよび下記一般式 [II] で示されるフェノール誘導体を写真構成層中に含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 [I]



式中、Ar はアリール基を表わし、X はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わし、Z は発色現像主葉の酸化生成物とのカップリング反応時に脱離可能な基を表わす。

一般式 [II]



式中、R₁ はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基又はアミノ基を表わし、R₂ は一価の基を表わし、n は0から3の整数を表わし、n が2以上のときR₂ は、同じであっても異っていてもよい。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、詳しくは、高感度で高い発色性を示し、ホルマリン耐性に優れ、しかも経時における発色不良がなく保存安定性に優れたマゼンタ色素画像を与えるハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

[従来技術とその問題点]

通常ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、露光されたハロゲン化銀粒子を芳香族第1級アミン系発色現像主葉により還元し、この際、生成される前記発色現像主葉の酸化体と、イエロー、マゼンタ及びシアンの各色素を形成するカブラーとのカップリングにより色素画像を得ることができる。

ここに得られる色素はシアン、マゼンタおよびイエローの各色素であり、これらの色素を形成するものは、各々シアンカブラー、マゼンタカブラー、イエローカブラーである。既に知られたイエローカブラーとしては開鎖ケトメチレン化合物があり、シアンカブラーとしてはα-ナフトール化合物およびフェノール化合物がある。更にマゼンタカブラーとしては5-ピラゾロン化合物、ピラゾロベンツイミダゾール化合物およびピラゾロトリゾール化合物等がある。

前記マゼンタカブラーにおける5-ピラゾロン化合物と発色現象主薬の酸化生成物との反応は、カブラーの活性点で行われるが、その活性点は該5-ピラゾロンマゼンタカブラー分子中の活性なメチレン基(5-ピラゾロンの4位)にある。この活性点に発色現象主薬の酸化生成物との反応に於いて離脱し得る基、所謂、脱離基を有するものは2当量マゼンタカブラーとされている。

従来公知の2当量マゼンタカブラーとしては、例えばハロゲン置換型(米国特許第3,006,579号

明細書等に記載)、アリールオキシ置換型(米国特許第3,419,391号明細書等に記載)、カルボニルオキシ置換型(米国特許第3,311,476号、同第3,432,521号明細書、特開昭49-129538号公報等に記載)、窒素または硫黄置換型(米国特許第3,227,554号、特開昭49-53435号、同49-53436号、同50-53372号、同50-122935号、同51-16924号、同54-80744号、同55-62454号、同56-126833号、同57-4044号、同57-17950号公報等に記載)、炭素置換型(米国特許第2,632,702号明細書、特開昭51-37646号公報等に記載)、置換メチレン置換型(米国特許第968,461号明細書、特公昭34-4086号公報等に記載)、メチレン、アルキリデンまたはアリーリデン・ビス型(米国特許第2,618,641号、英國特許第786,859号、同第968,461号明細書、特公昭44-16110号、同44-26589号、同49-37854号、特開昭49-29638号公報等に記載)等がある。2当量カブラーは4当量カブラーに比べると発色色素を形成するのに必要なハロゲン化銀量が半分ですむため、各々色

素形成速度が高く、発色最大濃度が高い等の特徴を有している。

しかしながら、従来用いられている2当量マゼンタカブラーの多くは、未だ発色性能が不充分であり、また、カブラー自身が不安定であるため、感光材料の保存安定性が劣化してしまうという欠点があった。特に保存安定性に関しては、例えば常温下で長期間感光材料が放置されるような場合、従来の4当量マゼンタカブラーに比べて2当量マゼンタカブラーを用いた感光材料では感度が著しく低下したり、発色濃度が低下することがあった。

また、米国特許第4,207,393号には、フェノール誘導体を4当量の3-アシルアミノマゼンタカブラーと組み合わせる技術が開示されている。しかしながら、上記技術では、4当量の3-アシルアミノマゼンタカブラーとフェノール誘導体とを組み合わせても発色性は向上しないことが報告されている。また、ホルマリンガス耐性および長期間放置による発色性の低下については何ら述べられていない。

[発明の目的]

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、本発明の第1の目的は、高感度で、マゼンタカブラーの発色性が向上したハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、ホルマリン耐性に優れ、マゼンタカブラーの発色性が長期にわたってその低下が少ない、即ち、保存安定性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

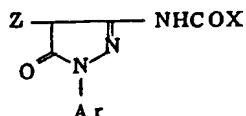
本発明の第3の目的は、ハロゲン化銀量およびカブラーの使用量を低減しても安定な感度や発色性が十分に満足に保たれるハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

[発明の構成]

本発明の上記目的は、下記一般式[I]で示されるマゼンタカブラーおよび下記一般式[II]で示されるフェノール誘導体を写真構成層中に含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料により達成される。

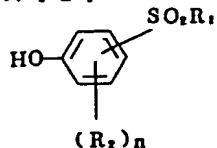
以下余白

一般式 [I]



式中、Arはアリール基を表わし、Xはアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わし、Zは発色現像主業の酸化体などのカップリング反応時に脱離可能な基を表わす。

一般式 [II]



式中、R₁はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基又はアミノ基を表わし、R₂は一価の基を表わし、nは0から3の整数を表わし、nが2以上のときR₂は、同じであっても異っていてもよい。

以下余白

カンアミド基、 α -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)アセトアミド基、 α -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブタンアミド基、 α -(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェノキシ)-テトラデカンアミド基等]、アルキルスルホンアミド基(例えばドテカンスルホンアミド基等)、アリールスルホンアミド基(例えばベンゼンスルホンアミド基等)、アルキルアミノスルホンアミド基(例えばジメチルアミノスルホンアミド基等)、アリールアミノスルホンアミド基(例えばアニリノスルホンアミド基等)、アルキルカルバモイル基(例えばヘキサデシルカルバモイル基等)、アリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル基等)、アルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基、ロードテシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基等)、アルキルオキシカルボニル基(例えばドテシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)、アルキルスルファモイル基

[発明の具体的構成]

本発明において前記一般式 [I] のArで表わされるアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等であり、好ましくはフェニル基である。特に好ましくは、このフェニル基が、置換基を有する場合である。前記Arで表わされるアリール基の置換基としては、例えばハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子等)、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシカルボニル基、アルキル基(直鎖または分枝のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等)、アリール基(例えばフェニル基、ナフチル基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、アトキシ基、ベンチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基等)、アシルアミノ基(例えばアセトアミド基、ベンズアミド基、ブタンアミド基、テトラテ

(例えば、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基等)、アリールスルファモイル基(例えば、フェニルスルファモイル基等)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アシル基(例えばアセチル基、ベンゾイル基等)等が挙げられる。

これらの置換基のうち、好ましいものはハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、ヒドロキシカルボニル基、アルキル基等である。

一般式 [I] のXで表わされるアルキル基としては、直鎖または分枝鎖のアルキル基であり、好ましくは、炭素数1ないし22個のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基、アミル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等)であり、これらのアルキル基が置換基を有する場合、この置換基としては、例えばハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子等)、ヒドロキシル基、ヒドロキシカルボニル基、シアノ基、アリール基(例えばフェニル基、トリル基等)、アルキルオ

キシカルボニル基（例えばエトキシカルボニル基、ヘキサデシルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基、トリルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）、アルキルスルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド基等）、アシルアミノ基（例えばアセトアミド基、ベンズアミド基等）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、ベンジルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基等）、スルホニル基（例えばメタンスルホニル基等）などが挙げられる。

一般式 [I] の X で表わされるシクロアルキル基としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-メチル-シクロヘキシル基および2-エチル-シクロヘキシル基等が挙げられる。

また一般式 [I] の X で表わされるアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等があり、好ましくはフェニル基である。前記アリール基は置換基を有することができる。置換基としては、例えば、前述の一般式 [I] の Ar のアリー

酸素原子でカップリング位に結合している好ましい脱離基 Z としては、例えばアシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、3-ビリジルカルボニルオキシ基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、ドデシルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェニルオキシ基等）、複素環オキシ基（例えば、2-ビリジルオキシ基、2-ビラニルオキシ基等）、ヒドロキサメート基（例えば、ベンゾイルヒドロキサメート基等）、カーボネート基（例えば、メチルカーボネート基、フェニルカーボネート基等）、オキザレート基（例えば、メチルオキザレート基、フェニルオキザレート基等）、ホスフェート基（例えば、ジエチルホスフェート基、ジフェニルホスフェート基等）、チオホスフェート基（例えば、ジフェニルチオホスフェート基等）、カルバモイルオキシ基（例えば、ジエチルカルバモイルオキシ基等）、チオカルバモイルオキシ基（例えば、ジエチルチオカルバモイルオキシ基等）、オキサモイルオキシ基

ル基について述べた置換基と同じ置換基が挙げられる。

好ましい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アシルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基などが挙げられる。

一般式 [I] において、Z はカップリング位に直接結合して、発色現象主導の酸化生成物とのカップリング反応時に脱離可能な基を表わすが、具体的には、酸素原子、窒素原子、イオウ原子または炭素原子でカップリング位に結合している脱離基を表わす。さらに詳しくは、Z は酸素原子、窒素原子、イオウ原子または炭素原子が直接カップリング位に結合していて、これらの原子を介してアルキル基、アリール基、スルホニル基、スルフィニル基、カルボニル基、リン酸基、チオカルボニル基、複素環基、シアノ基と結合しているか、窒素原子の場合は、その窒素原子を含み 5員または 6員環を形成して脱離基となりうる基を意味する。

（例えば、ジフェニルオキサモイルオキシ基等）、チオオキサモイルオキシ基（例えば、ジフェニルチオオキサモイル基等）などが挙げられる。

上記脱離基のうち、好ましい脱離基としては、アシルオキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基である。

イオウ原子でカップリング位に結合している好ましい脱離基 Z としては、例えば、チオシアノ基、アルキチオ基（例えば、メチルチオ基、ドデシルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基等）、複素環チオ基（例えば 2-フェニルテトラゾリルチオ基等）、アルキルスルフィニル基（例えば、ドデシルスルフィニル基等）、アリールスルフィニル基（例えば、フェニルスルフィニル基等）、複素環スルフィニル基（例えば、2-フェニルテトラゾリルスルフィニル基等）、アルキルスルホニル基（例えば、ドデシルスルホニル基等）、アリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニル基等）、複素環スルホニル基（例えば、2-フェニルテトラゾリルスルホニル基等）、

スルホ基、アルキルスルホニルチオ基（例えば、オクタデシルスルホニルチオ基等）、アリールスルホニルチオ基（例えば、ベンゼンスルホニルチオ基等）、ジスルフィド基（例えば、エチルジスルフィド基等）、スルフィド基（例えば、フェニルスルフィド基等）、チオカルバメート基（例えば、N,N-ジエチルチオカルバメート基等）、ジチオカルバメート基（例えば、N,N-ジメチルジチオカルバメート基等）、チオカーボネート基（例えば、エチルチオカーボネート基等）、ジチオカーボネート基（例えば、エチルジチオカーボネート基等）などが挙げられる。これらの脱離基のうち特に好ましい脱離基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基である。

窒素原子でカップリング位に結合している好ましい脱離基としては、例えば、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基等）、シアシルアミノ基（例えば、ジエチルカルボニルアミノ基等）、スルホンアミド基（例えば、ベンゼンスルホンアミド基等）、スルフィンアミド基

（例えば、ベンゼンスルフィンアミド基等）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ基、ドデシルアミノ基等）、アリールアミノ基（例えば、アニリノ基等）、ウレイド基（例えば、フェニルウレイド基等）、チオウレイド基（例えば、フェニルチオウレイド基等）、リン酸アミド基（例えば、ジエチルリン酸アミド基等）、ウレタン基（例えば、エチルオキシカルボニルアミノ基等）、チオアシルアミノ基（例えば、チオアセトアミド基等）、イソシアネート基、チオイソシアネート基、アゾ基（例えば、フェニルアゾ基等）およびその窒素原子を含む5員または6員環複素環（例えば、ピロリジン、モルホリン、ピペラジン、インドリン、ピベリジンなどのシクロアミノ環、フタルイミド、サクシンイミド、サッカリン、オキサゾリジオン、チオヒダントイン、ヒダントインなどの環状シアシルアミノ環、ピリドン、オキサゾリドン、フタリド、バレロラクタムなどのシクロアミド環イミダゾール、ピロール、ベンゾトリアゾールなどの芳香族シクロアミノ環）基などが挙げられる。

これらの脱離基のうち特に好ましい脱離基としては、含窒素5員または6員環複素環基である。

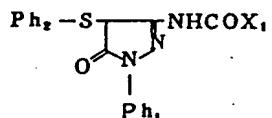
炭素原子でカップリング位に結合している脱離基としては、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基などを挙げることができる。特に好ましくは、アルキレン基、アルキリデン基等の結合基を介してさらに1～3の同一または異ったカブラーが結合している場合であり、この場合、Zの中に含有されるカブラーは結合基とカップリング位置で結合している。

Zで表わされるこれらの脱離基はさらに置換基を有していてもよく、これらの置換基の例としては前述の一般式〔I〕のXにおいて述べた置換基と同一のものが挙げられる。

本発明の前記一般式〔I〕で表わされる2当量マゼンタカブラーのうち、さらに好ましいものは下記一般式〔III〕で表わされる。

以下余白

一般式〔III〕



式中、 Ph_1 はフェニル基を表わし、好ましくは、このフェニル基が置換基を有する場合であり、この置換基としては、前述の一般式〔I〕のA'の置換基として述べた置換基と同一のものをあげることができる。この置換基が2個以上あるときは同じでも異なってもよい。また、 Ph_2 はフェニル基を表わし、好ましくはこのフェニル基が置換基を有する場合であり、この置換基としては前述の一般式〔I〕のA'の置換基として述べた置換基と同一のものをあげることができる。この置換基が2個以上あるときは同じでも異なっていてもよい。

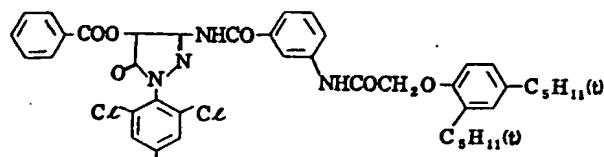
また、 X_1 は前述の一般式〔I〕のXと同一のものを表わす。

以下余白

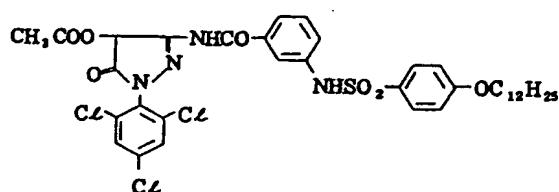
以下に本発明の前記一般式(I)で示される2当量マゼンタカブラーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

例示化合物

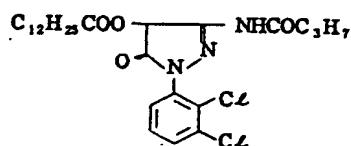
(1)



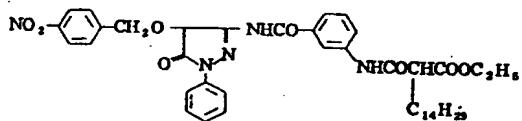
(2)



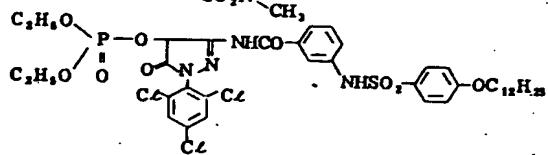
(3)



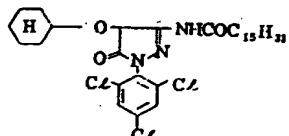
(8)



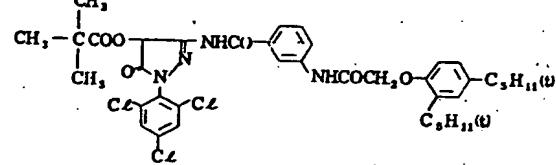
(9)



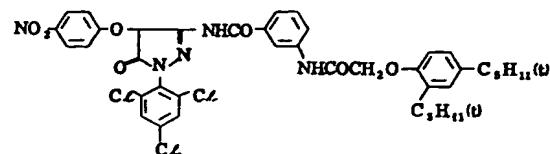
(10)



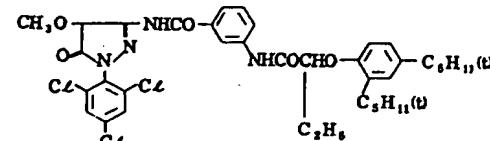
(11)



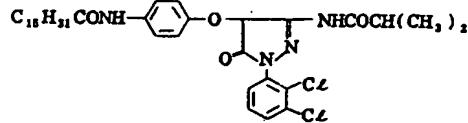
(4)



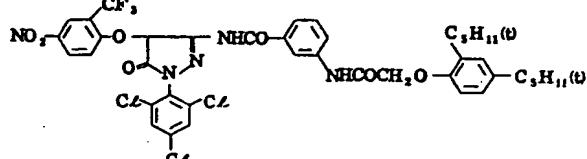
(5)



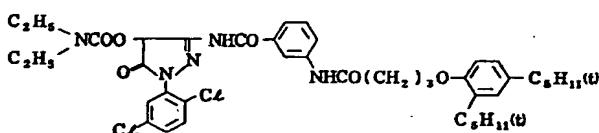
(6)



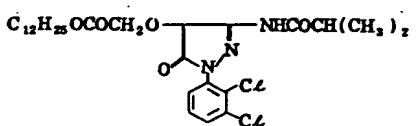
(7)



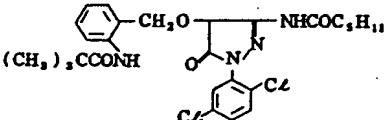
(12)



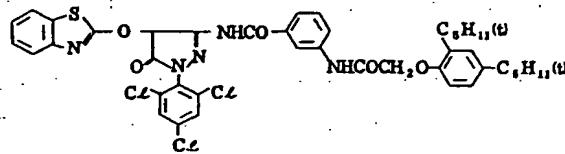
(13)

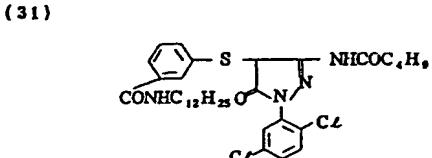
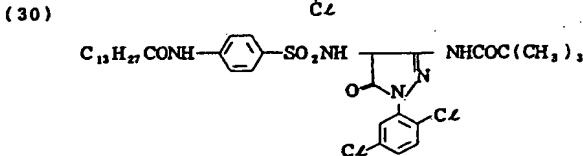
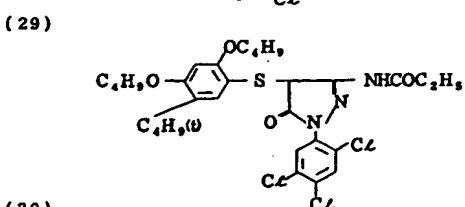
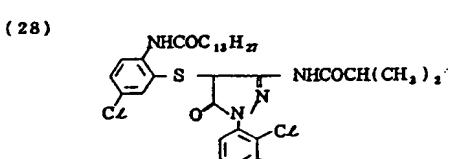
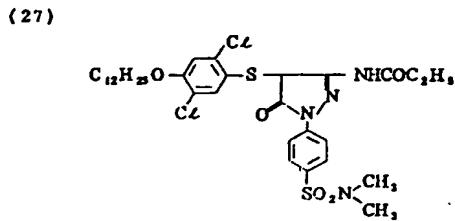
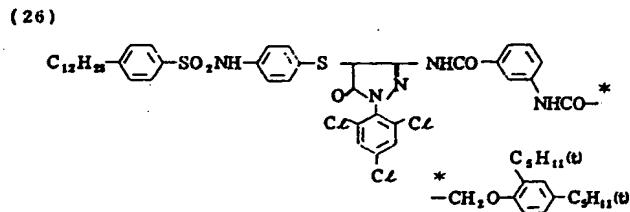
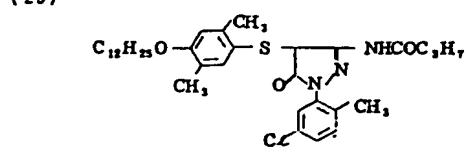
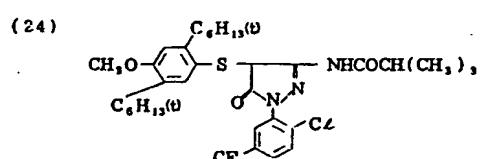
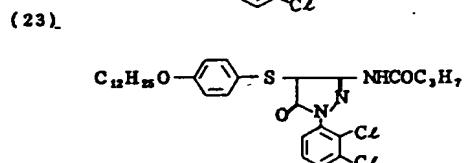
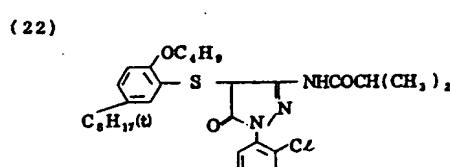
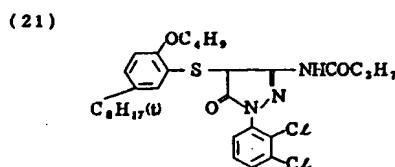
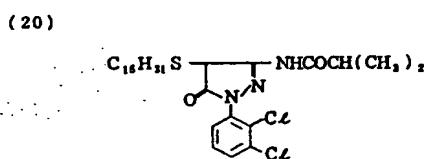
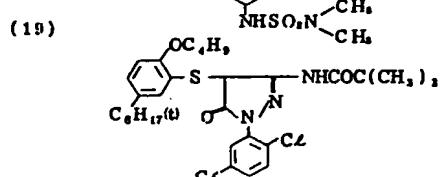
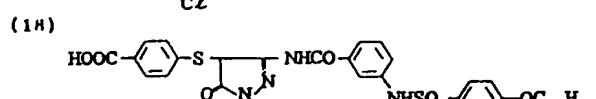
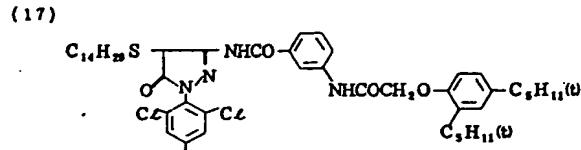
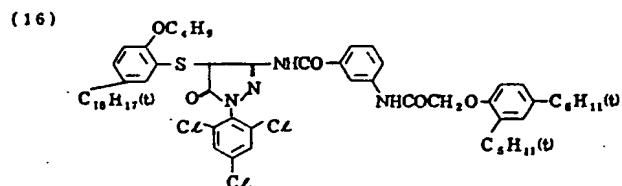


(14)

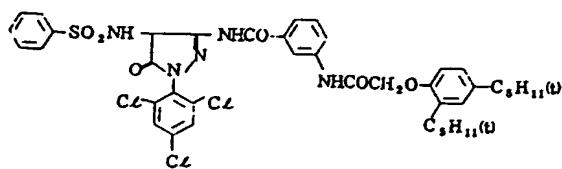


(15)

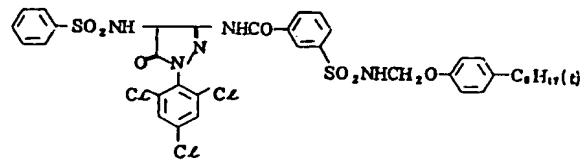




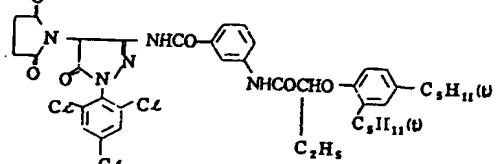
(32)



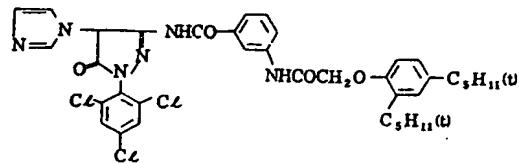
(35)



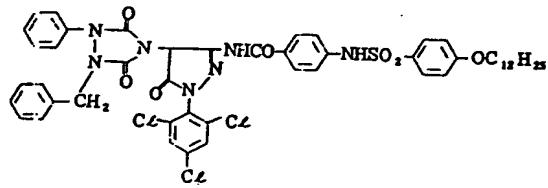
(33)



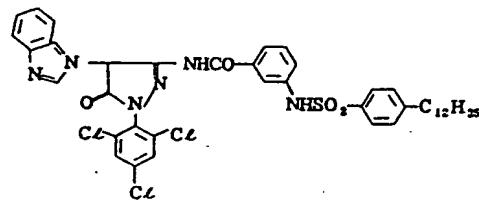
(36)



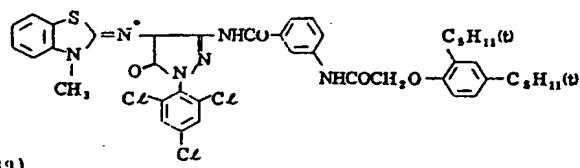
(34)



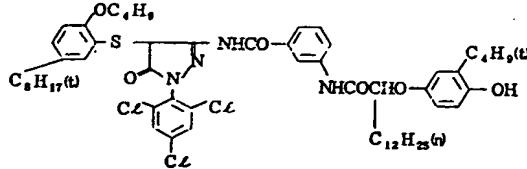
(37)



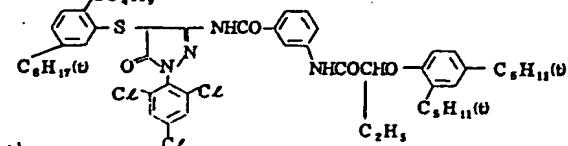
(38)



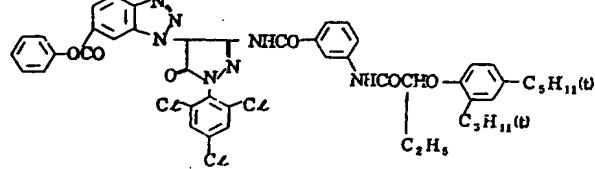
(42)



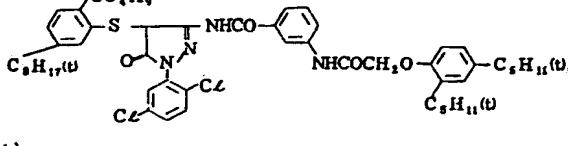
(39)



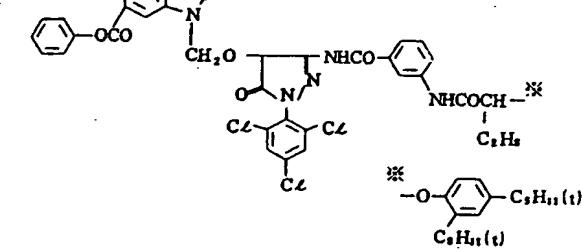
(43)



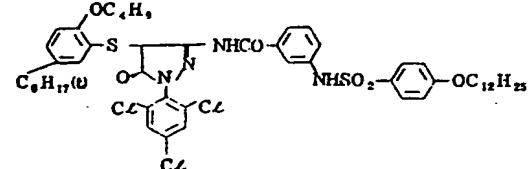
(40)



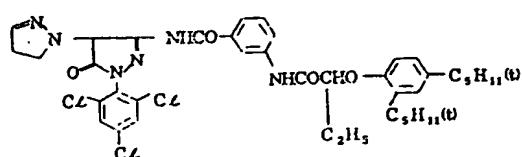
(44)



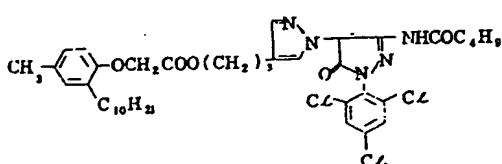
(41)



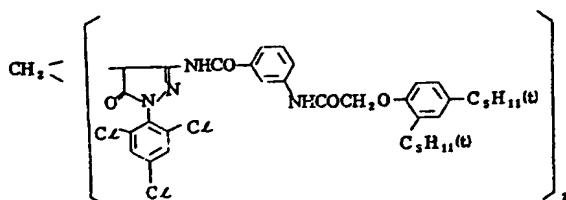
(45)



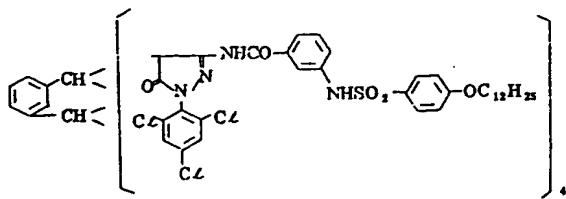
(46)



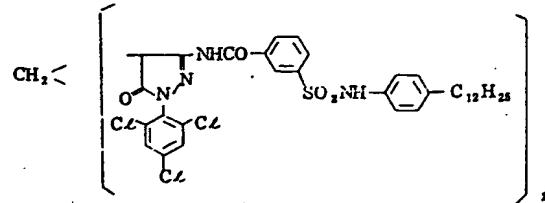
(47)



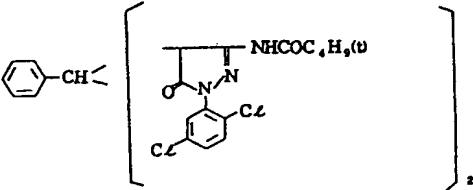
(48)



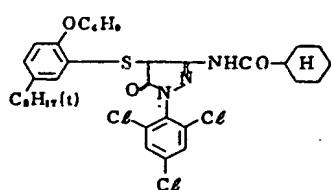
(49)



(50)



(51)



以下余白

本発明のマゼンタカブラーは従来公知の手法で容易に合成できる。

以下に、前記一般式【I】で示される本発明のマゼンタカブラーの代表的合成例を示す。

合成例-1【例示カブラー(23)の合成】

1-(2,3-ジクロロ)フェニル-3-ブタンアミド-5-ピラゾロン 31.4 g、p-ドデシルオキシチオフェノール 29.5 g をジメチルホルムアミド 300 cc 中に加え、50°C ± 5°C に加热し、搅拌下、臭素 1.6 g を 1 時間要しゆっくり滴下した。滴下終了後同温にて更に 1 時間反応後、反応液を 3 l の水中に加え、生成した油状物を酢酸エチルを用いて抽出し、水洗を行った。更に油層を分解し、酢酸エチルを減圧留去した。残渣にアセトニトリルを加え、白色粉末 2.6 g を得た。構造は NMR 及び MASS を用い決定し、目的物であることを同定した。

合成例-2【例示カブラー(47)の合成】

1-(2,4,6-トリクロロ)フェニル-3-[2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ

アセトアミド)ベンツアミド] - 5 - ピラゾロン
67.2 g、37% ホルマリン 4.1 g をエタノール
300 cc 中に加え、煮沸を 3 時間行った。室温放
冷後析出した結晶を口通し、エタノール洗浄後、
乾燥し、白色結晶 59 g を得た。構造は NMR 及
び MASS を用いて同定した。

本発明の前記一般式 [II] において、 R_1 で示
されるアルキル基は好ましくは、炭素数 1 から 20
の直鎖又は分岐のアルキル基であり、このアルキ
ル基は、置換基を有していてもよい。このような
アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル
基、ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オ
クチル基、ドデシル基、ベンジル基、ドデシルオ
キシカルボニルメチル基等が挙げられる。また、
 R_1 で示されるアルケニル基は、炭素数 2 ~ 20 個
のアルケニル基であり、例えば、プロペニル基、
ヘキセニル基、ドセニル基等を挙げることができる。
さらにまた、 R_1 で示されるシクロアルキ
ル基としては、例えば、シクロベンチル基、シク
ロヘキシル基等が挙げられる。 R_1 で示されるア

リール基は、好ましくは、フェニル基であり、こ
のアリール基は、置換基を有していてもよい、置
換基を有するフェニル基としては、例えば、メト
キシフェニル基、tert-ブトキシフェニル基、ベ
ンジルオキシフェニル基、シクロヘキシルオキシ
フェニル基、ドデシルオキシフェニル基、ドデシ
ルオキシカルボニルフェニル基、ブタンスルホン
アミドフェニル基、ヘキサデシルコハク酸イミド
フェニル基、ビバロイルアミドフェニル基等を挙
げることができる。 R_1 で示されるアルコキシ基
は、炭素原子数 1 から 20 のアルキルオキシ基で
あり、例えば、tert-ブトキシ基、シクロヘキシ
ルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ
基等が挙げられる。 R_1 のアミノ基は、アルキルア
ミノ基、アリールアミノ基を表わし、アルキルア
ミノ基としては、例えば、ブチルアミノ基、N-
メチル-N-ドデシルアミノ基、テトラデシルア
ミノ基、N-ベンジル-N-ヘキシルアミノ基、
N-N-ジベンジルアミノ基、N-N-ジ-(2-
エチルヘキシル)アミノ基等、アリールアミノ

基としては、例えばドデシルオキシフェニルアミ
ノ基、N-メチル-N-テトラデシルオキシフェ
ニルアミノ基、N-β-メタンスルホンアミドエ
チル-N-ドデシルオキシフェニルアミノ基、ラ
ウロイルアミドフェニルアミノ基、ドデシルオキ
シカルボニルフェニルアミノ基等を挙げること
ができる。

本発明において、一般式 [II] で表わされる
 R_1 は、一価の基を表わすが、一価の基としては、
前記一般式 [I] において、 A' で表わされるア
リール基に置換する基として述べた如きの基が挙
げられる。これらのうち、好ましい一価の基とし
ては、ハロゲン原子(例えば塩素原子、フッ素原
子等)、アルキル基(例えばメチル基、tert-ブ
チル基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基
等)、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシカルボニ
ル基等が挙げられる。

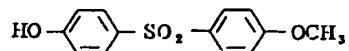
前記一般式 [II] において、 n は 0 から 3 の整
数を表わすが、好ましくは 0 または 1 である。ま
た、前記一般式 [II] で表わされる $-SO_2R_1$

の基は、フェニル基の任意の位置に結合するが、
フェニル基に結合するヒドロキシ基に対し、パラ
位に位置することが好ましく、また R_1 は置換フェ
ニル基であることが特に好ましい。

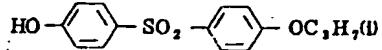
以下余白

以下に本発明の一般式(II)で示されるフェノール誘導体の代表的具体例を記載するが、本発明はこれにより限定されることはない。

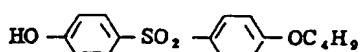
P-1



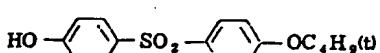
P-2



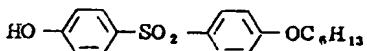
P-3



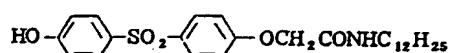
P-4



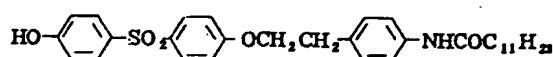
P-5



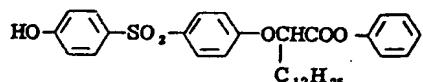
P-12



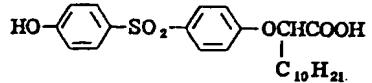
P-13



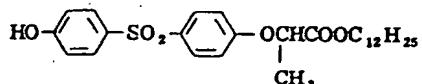
P-14



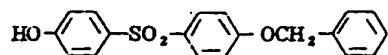
P-15



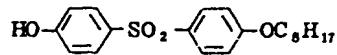
P-16



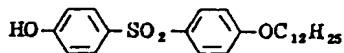
P-6



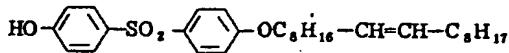
P-7



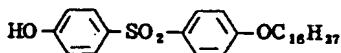
P-8



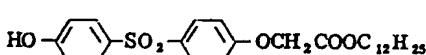
P-9



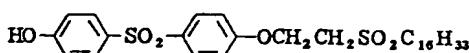
P-10



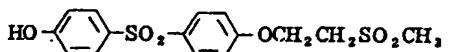
P-11



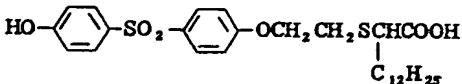
P-17



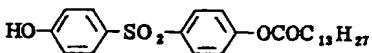
P-18



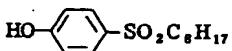
P-19



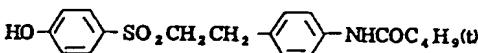
P-20



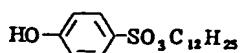
P-21



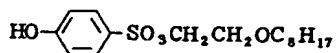
P-22



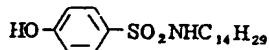
P-23



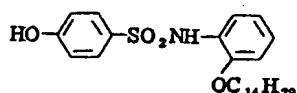
P-24



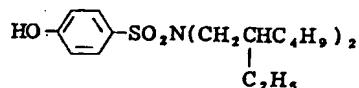
P-25



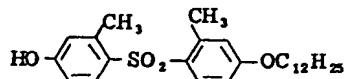
P-26



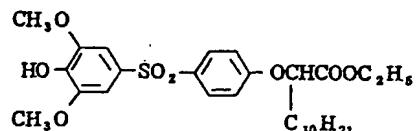
P-27



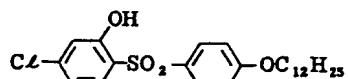
P-28



P-29



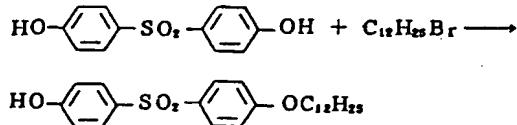
P-30



以下余白

本発明の前記一般式〔Ⅱ〕で示されるフェノール誘導体は、従来公知の手法で容易に合成できる。以下に代表的フェノール誘導体の合成例を示す。

合成例-3 (P-8 の合成)



500 (0.2モル) のビスフェノールS、30g (0.22モル) の炭酸カリを、400mlの水中に加え、70°Cに加熱攪拌し、50g (0.22モル) のドデシルプロマイドを少量ずつ滴下した。滴下後、更に2時間同温にて加熱攪拌した。反応液を室温まで放冷し、酢酸エチルを用い抽出し、1N-K₂CO₃水溶液で洗浄したのち、油層を分離し、硫酸マグネシウムを用い乾燥後、酢酸エチルを減圧留去し、残渣にn-ヘキサンを加え、結晶化した。35.4g (45%収率) の白色結晶を得た。構造はNMR及びMASSを用いて決定した。

本発明で用いられる前記一般式〔Ⅰ〕で示され

る本発明のマゼンタカブラーおよび前記一般式〔Ⅱ〕で示される本発明のフェノール誘導体は、マゼンタ色素形成カブラーを当業界で用いられる任意の方法および目的で用いることができる。

本発明において、写真構成層とは、感光性ハロゲン化銀乳剤を含む感光性層および、中間層、フィルター層、下引き層、保護層等の非感光性層を、包含する。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記一般式〔Ⅰ〕で示されるマゼンタカブラーおよび前記一般式〔Ⅱ〕で示されるフェノール誘導体を添加する写真構成層としては、好ましくはハロゲン化銀乳剤層および／またはこれに隣接する非感光性層であり、さらに好ましくはハロゲン化銀乳剤層に両者を含有させることである。

具体的には、本発明のマゼンタカブラー及びフェノール誘導体をハロゲン化銀乳剤に配合し、この乳剤を支持体上に塗布してハロゲン化銀乳剤層中に含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料とすることができる。このハロゲン化銀カラー写真

感光材料は、単色であっても多色であってもよい。多色の場合では、本発明のマゼンタカブラーは、通常緑感性乳剤層に含有させるが、非増感乳剤層または緑色以外のスペクトル三原色領域に感光性を有する乳剤層中に含有させてもよい。

本発明における色素画像を形成せしめる各構成単位は、スペクトルのある一定領域に対して感光性を有する単一乳剤層または多層乳剤層からなるものである。

上記の画像形成単位の層を含めハロゲン化銀カラー写真感光材料に必要な層は、当業界で知られているように種々の順序で配列することができる。典型的な多色ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、少なくとも1つのシアニン色素形成カブラーを含有する、少なくとも1つの赤感性ハロゲン化銀乳剤層からなるシアニン色素画像形成構成単位、少なくとも1つのマゼンタ色素形成カブラーを含有する、少なくとも1つの緑感性ハロゲン化銀乳剤層からなるマゼンタ色素画像形成構成単位(このマゼンタ色素形成カブラーの少なくとも1つは本発明の

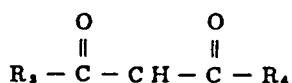
マゼンタカブラーである)、及び少なくとも1つのイエロー色素形成カブラーを含有する、少なくとも1つの青感性ハロゲン化銀乳剤層からなるイエロー色素画像形成構成単位を支持体に支持させたものからなる。

この写真感光材料は追加の層、例えば、フィルター層、中間層、下引き層等の写真構成層を有することができる。

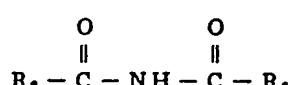
本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、ホルマリンガスと反応してこれを固定させることのできる所謂ホルマリンスカベンジャーを感光性乳剤層および/または非感光性層に含有させることが望ましい。本発明に好ましく用いられるホルマリンスカベンジャーとしては、下記一般式[IV-1]～[IV-10]で表わされる化合物であり、さらに下記で定義される活性水素1単位当たりの相当分子量が300以下のものである。

$$\text{相当分子量} = \frac{\text{化合物分子量}}{\text{分子中の活性水素の数}}$$

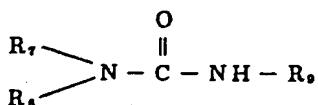
一般式[IV-1]



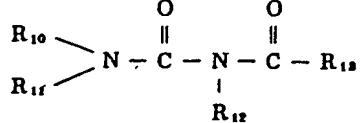
一般式[IV-2]



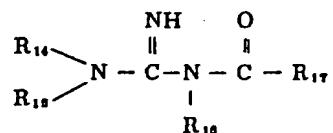
一般式[IV-3]



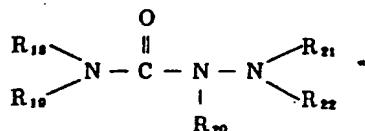
一般式[IV-4]



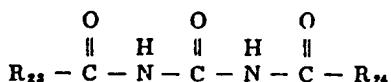
一般式[IV-5]



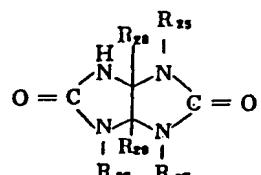
一般式[IV-6]



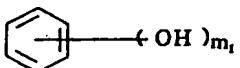
一般式[IV-7]



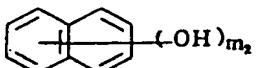
一般式[IV-8]



一般式 [IV-9]



一般式 [IV-10]



以下余白

式中、 $R_3 \sim R_{24}$ はそれぞれ水素原子、アルキル基またはアリール基を表わす。但し、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{13} のうちいずれか 1 つ並びに $R_{18} \sim R_{22}$ のうちのいずれか 1 つは水素原子でなければならない。 $R_{23} \sim R_{27}$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアリール基を表わし、 R_{28} および R_{29} はそれぞれ水素原子またはアルキル基を表わす。 m_1 は 3 ~ 6 の整数を表わし、 m_2 は 2 ~ 8 の整数を表わす。

また、 R_3 と R_4 、 R_5 と R_6 、 R_{23} と R_{24} はそれぞれ環を形成してもよく、さらに R_7 、 R_8 と R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} と R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} と R_{17} および R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} と R_{22} の各々の群の中のいずれか 2 つの置換基で環を形成してもよい。

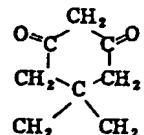
前記一般式 [IV-1] ~ [IV-10] において、 $R_3 \sim R_{24}$ で表わされるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、これらのアルキル基は置換基を有してもよい。 $R_3 \sim R_{27}$ で表わされるアリール基

としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、これらのアリール基は置換基を有してもよい。 $R_{25} \sim R_{27}$ で表わされるアルケニル基としては、例えば、アリル基、プロピニル基等が挙げられ、これらのアルケニル基は置換基を有してもよい。

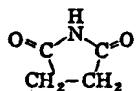
以下余白

前記一般式 [IV-1] ~ [IV-10] で表わされるホルマリンスカベンジャーの好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

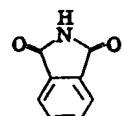
(S-1)



(S-2)



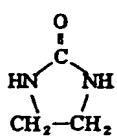
(S-3)



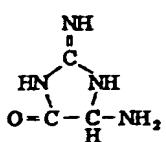
(S-4)



(S-5)



(S-8)



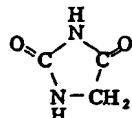
(S-11)



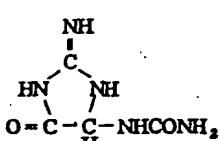
(S-15)



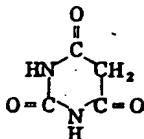
(S-6)



(S-9)



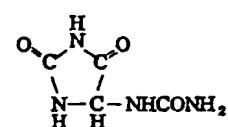
(S-12)



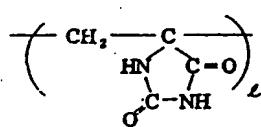
(S-16)



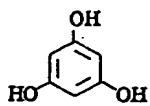
(S-7)



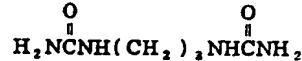
(S-10)



(S-13)



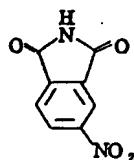
(S-17)



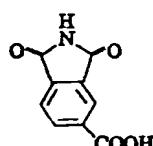
(S-18)



(S-19)



(S-20)



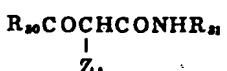
(S-25)



本発明のカプラーを用いてハロゲン化銀カラー写真感光材料を作成するには、更にイエロー色素形成カプラーとシアン色素形成カプラーを含有する各感光層が必要である。

本発明において用い得るイエロー色素形成カプラーとしては、従来公知のものが挙げられる。例えば以下の一般式 [V] の如きものである。

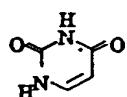
一般式 [V]



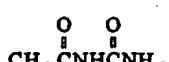
式中、 R_{30} はアルキル基又はアリール基を表わし、 R_{31} はアリール基を表わし、 Z_1 は発色現象主葉の酸化生成物とのカップリングにより脱離可能な基を表わす。

R_{30} で示されるアルキル基は、好ましくは炭素数1から8個の直鎖又は分岐のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、iso-アプロピル基、tert-ブチル基、tert-オクチル基等が挙げられる。特に好ましくは、tert-ブチル基である。

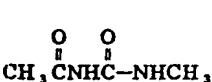
(S-21)



(S-22)



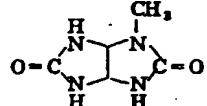
(S-23)



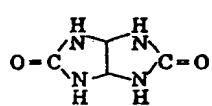
(S-24)



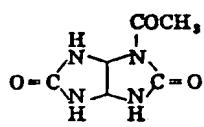
(S-26)



(S-27)



(S-28)

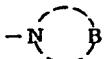


このアルキル基は、置換基を有することができ
る。

また、 R_{30} 及び R_{31} で示されるアリール基は、
好ましくはフェニル基であり、このアリール基は、
置換基を有することができる。このアリール基の
置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコ
キシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アル
コキシカルボニル基等が挙げられる。

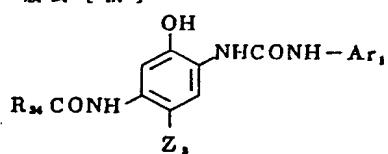
一般式 [V] において、 Z_1 で表わされる発色
現像主葉の酸化生成物とのカップリングにより離
脱可能な基は、好ましくは、下記一般式 [VI] 又
は [VII] で表わされる。

一般式 [VI]



式中、B は 5 貞又は 6 貞の環を形成するのに必
要な非金属原子群を表わし、このような非金属原
子群としては、例えば、炭素原子、窒素原子、硫
素原子、磷原子および水素原子を挙げることが
できる。

一般式 [VII]



式中、 Ar_1 はアリール基を表わし、 R_{34} はアル
キル基またはアリール基を表わし、 Z_3 は水素
原子または発色現像主葉の酸化生成物とのカッ
ピングにより離脱可能な基を表わす。

上記 Ar_1 で表わされるアリール基は置換基を
有してもよく、置換基としては好ましくは、シア
ノ基、アルキルスルホニル基、アラルキルスルホ
ニル基、ハロゲン原子等が挙げられる。置換位置
としては、ウレイド基に対してパラ位またはメタ
位であることが好ましい。

また本発明のマゼンタ色素形成カブラーには、
更に他のマゼンタ色素形成カブラーを組合せるこ
とができる。

本発明において併用し得るマゼンタカブラーと
しては、従来公知のものが挙げられる。例えば、

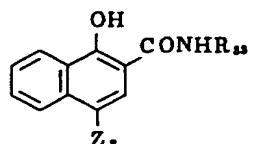
一般式 [VII]



式中、 R_{32} はアリール基を表わし、好ましくは、
置換アリール基である。置換基としては、ハロゲ
ン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、エ
ステル基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、
スルホニル基等を挙げることができる。

本発明に用い得るシアノ色素形成カブラーとし
ては従来公知のものが挙げられる。例えば以下の
一般式 [VIII] または [IX] の如きものである。

一般式 [VIII]

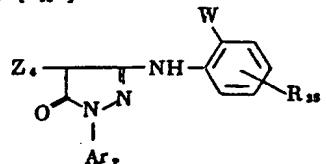


式中、 R_{33} は、アルキル基又はアリール基を
表わし、 Z_2 は水素原子又は発色現像主葉の酸化
生成物とのカッピングにより離脱可能な基を表
わす。

以下余白

前記一般式 [I] において、Z を水素原子に置き
換えた所謂 4 当量の 3-アシルアミノ-5-ピラ
ゾロンマゼンタカブラー、および下記一般式 [X]
、[XI] および [XII] で示される如きものであ
る。

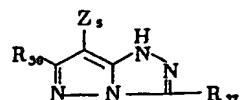
一般式 [X]



式中、 Ar_2 は置換アリール基を表わし、 R_{35}
は前記一般式 [I] の Ar で表わされるアリール
基の置換基で述べた基を表わし、W はハロゲン原
子、アルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ
基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオ
キシ基またはアミド基を表わす。 Z_4 は水素原子
又は発色現像主葉の酸化生成物とのカッピング
により離脱可能な基を表わす。

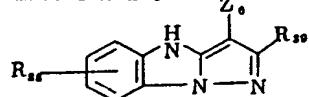
以下余白

一般式 [X I]



式中 R_{36} はアルキル基又はアリール基を表わし、 R_{37} はアルキル基、アリール基またはアルキルチオ基を表わし、 Z_5 は発色現象主薬の酸化生成物とのカップリングにより脱離可能な基を表わす。

一般式 [X II]



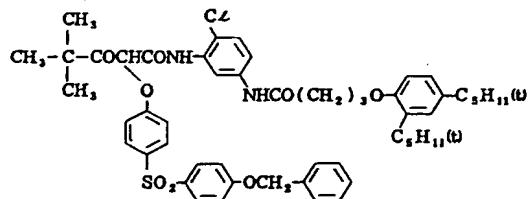
式中、 R_{38} は一価の基を表わし、 R_{39} はアルキル基、アリール基、アシルアミノ基またはアルコキシ基を表わし、 Z_6 は水素原子又は発色現象主薬の酸化生成物とのカップリングにより脱離可能な基を表わす。

前記一般式 [V]、[VII]、[IX]、[X]、[X I] および [X II] で表わされるイエロー、シアン及びマゼンタの各カブラーは、具体的には

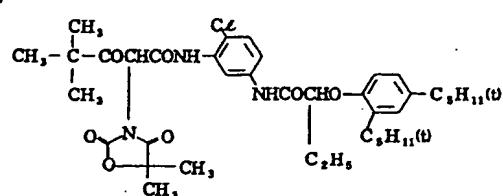
以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。又、これらの各カブラーは、必要に応じ、任意に選択され、2種以上併用してもかまわない。

以下余白

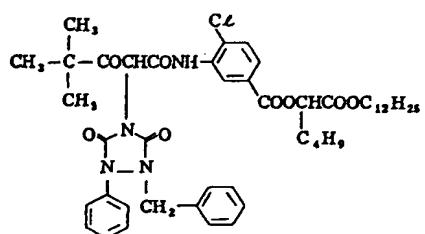
Y-1



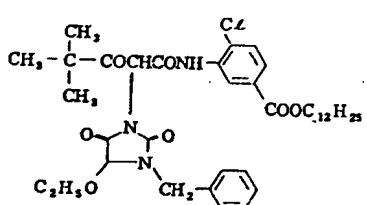
Y-2



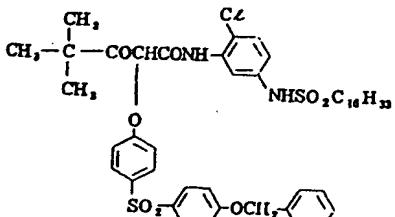
Y-3



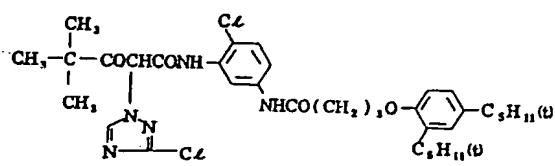
Y-4



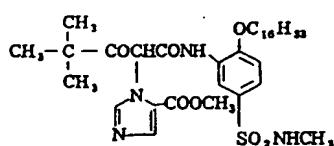
Y-5



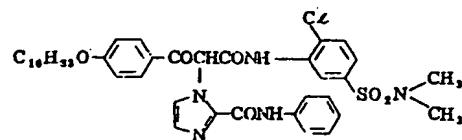
Y-6



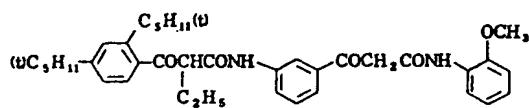
Y-7



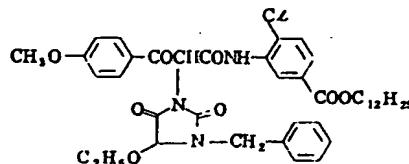
Y-10



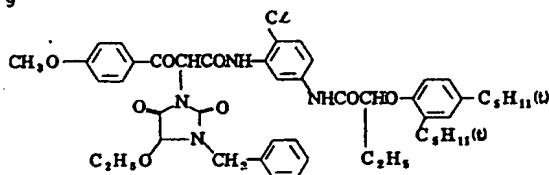
Y-8



Y-11

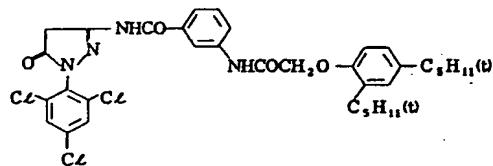


Y-9

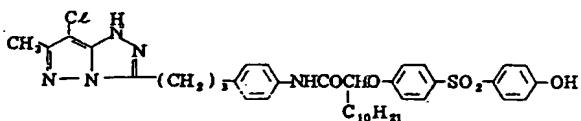


以下余白

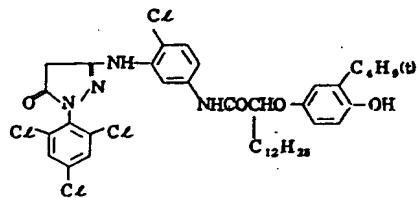
M-1



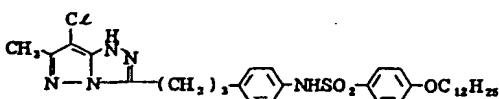
M-4



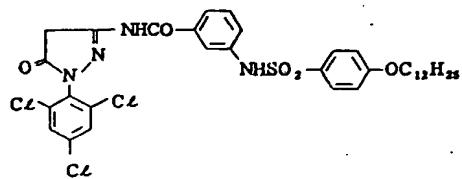
M-2



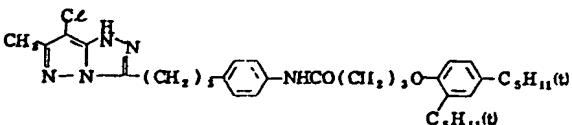
M-5



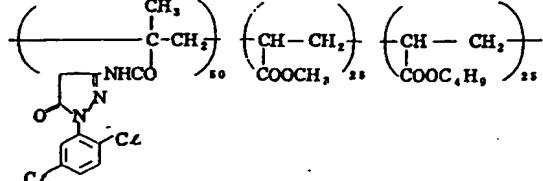
M-3



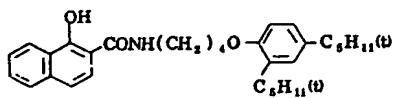
M-6



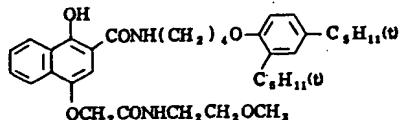
M-7



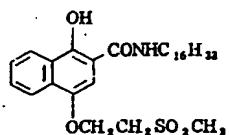
C-1



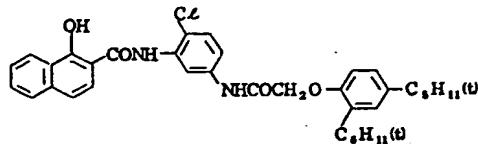
C-2



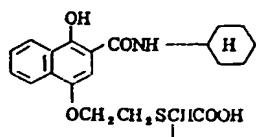
C-3



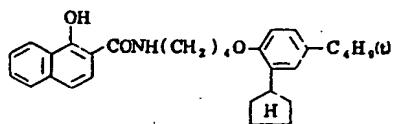
C-4



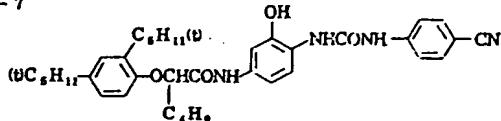
C-5



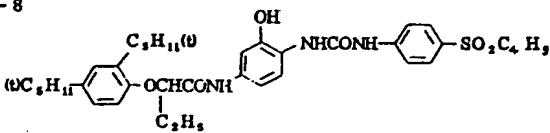
C-6



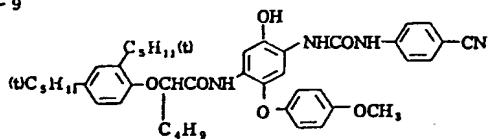
C-7



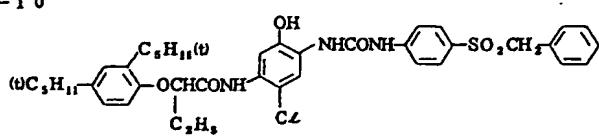
C-8



C-9



C-10



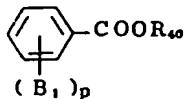
以下余白

本発明のマゼンタカブラー、及びフェノール誘導体、及び本発明に用いられる前記各カブラーを、ハロゲン化銀感光材料に含有せしめるには、従来公知の方法に従えばよい。例えば、公知の高沸点溶媒および酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル等の低沸点溶媒の混合液に本発明のマゼンタカブラー及びフェノール誘導体、及び本発明に用いられる前記各カブラーを溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次に高速度回転ミキサーまたはコロイドミルあるいは超音波分散機で乳化した後、ハロゲン化銀に添加して本発明に使用するハロゲン化銀乳剤を調製することができる。

用い得る高沸点溶媒としては、従来公知のものが挙げられる。例えば、以下の一般式【X III】、【X IV】および【X V】の如きものである。中でも好ましいものは一般式【X III】及び【X IV】で表わされるものであるが、このうちフタル酸ジエステルが特に好ましい。

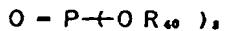
以下余白

一般式 [X III]



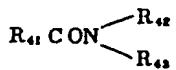
式中、 B_1 は、ハロゲン原子、炭素数 1 から 20 のアルコキシ基または $-\text{COOR}_{40}$ を表わし、 R_{40} は炭素数 1 から 20 のアルキル基、又はフェニル基を表わし、 p は 0 から 3 の整数を表わす。 p が 2 以上のとき B_1 は同じであっても異っていてよい。

一般式 [X IV]



式中、 R_{40} は前記一般式 [X III] で示される R_{40} と同義である。

一般式 [X V]



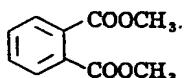
式中、 R_{41} 及び R_{42} は、それぞれ炭素数 1 から 20 のアルキル基、又はフェニル基を表わし、 R_{43} は、水素原子又は、炭素数 1 から 20 のアルキル基、

又はフェニル基を表わす。また、 R_{41} と R_{42} および/または R_{42} と R_{43} は、非金属原子群を用い 5 員又は 6 員の環を形成してもよい。

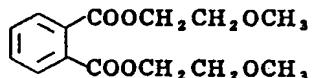
前記一般式 [X III]、[X IV] および [X V] で表わされる高沸点溶媒は、具体的には以下の化合物が挙げられるが、本発明の高沸点溶媒は、これらによって限定されるものではない。又、これらの高沸点溶媒は、任意に選択され、2 種以上併用してもかまわない。

以下余白

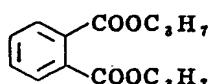
H B S - 1



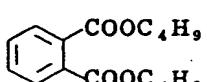
H B S - 2



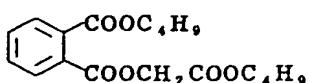
H B S - 3



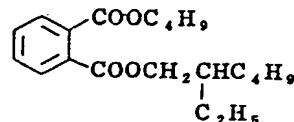
H B S - 4



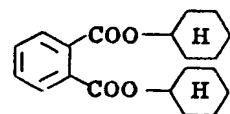
H B S - 5



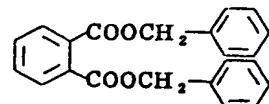
H B S - 6



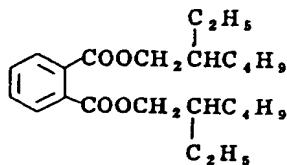
H B S - 7



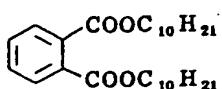
H B S - 8



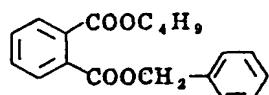
H B S - 9



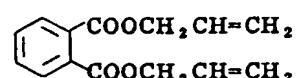
H B S - 1 0



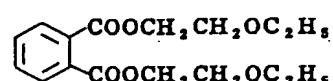
H B S - 1 1



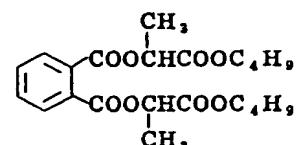
H B S - 1 2



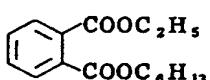
H B S - 1 3



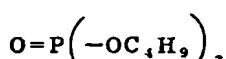
H B S - 1 4



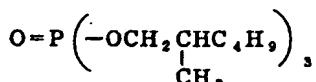
H B S - 2 0



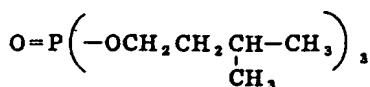
H B S - 2 1



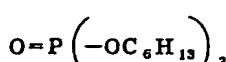
H B S - 2 2



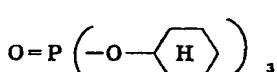
H B S - 2 3



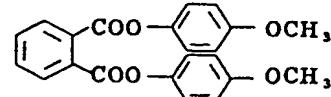
H B S - 2 4



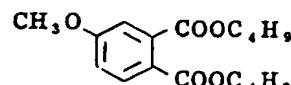
H B S - 2 5



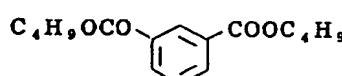
H B S - 1 5



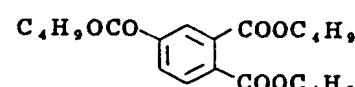
H B S - 1 6



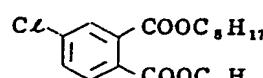
H B S - 1 7



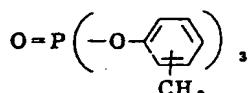
H B S - 1 8



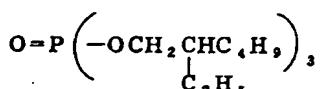
H B S - 1 9



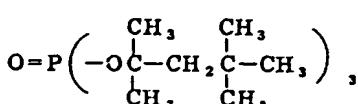
H B S - 2 6



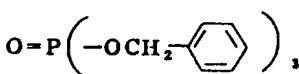
H B S - 2 7



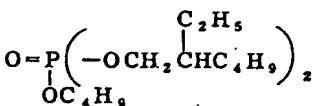
H B S - 2 8



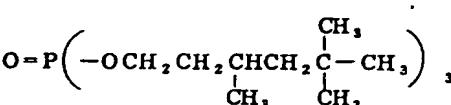
H B S - 2 9



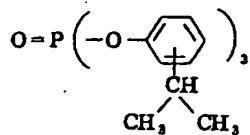
H B S - 3 0



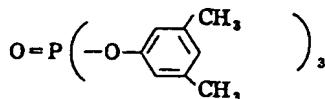
H B S - 3 1



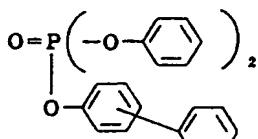
H B S - 3 2



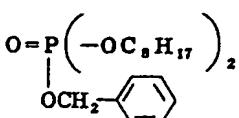
H B S - 3 3



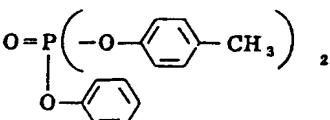
H B S - 3 4



H B S - 3 5



H B S - 3 6



本発明により作成されるハロゲン化銀カラー写真感光材料には、必要な場合には、色補正のためのカラードカブラー、感材の色相改良のための無色カブラー、あるいは紫外線吸収剤等、通常用いられる各種添加剤を用いてよい。

用い得るカラードカブラーとしては、カラードマゼンタカブラー、カラードシアンカブラーが挙げられるが、これらは、以下の一般式[XVI]または[XVII]で表わされる。

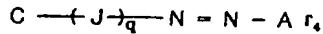
一般式[XVI]



式中、Mはマゼンタカブラーの活性部位より水素原子1個を除いた残基を表わし、Ar₁はアリール基を表わす。

上記一般式[XVI]で表わされるカラードマゼンタカブラーのMとしては、前記一般式[X]の5-ビラゾロンカラードマゼンタカブラー残基が好ましい。

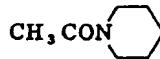
一般式[XVII]



H B S - 3 7



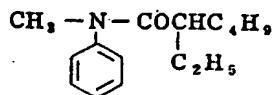
H B S - 3 8



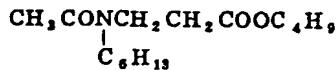
H B S - 3 9



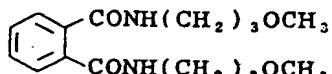
H B S - 4 0



H B S - 4 1



H B S - 4 2



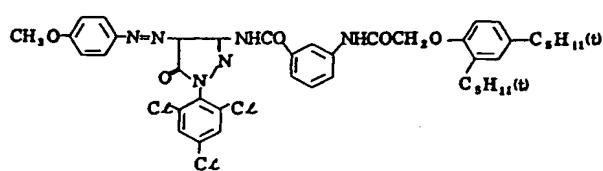
式中、Cはフェノール系又はナフトール系シアノカブラーの活性部位より水素原子1個を除いた残基を表わし、Jは二価の結合基を表わし、Ar₁はアリール基を表わし、qは0または1をそれぞれ表わす。

上記一般式[XVI]で表わされるカラードシアノカブラーのCとしては、前記一般式[X]のシアノカブラー残基が好ましくqは1が好ましい。

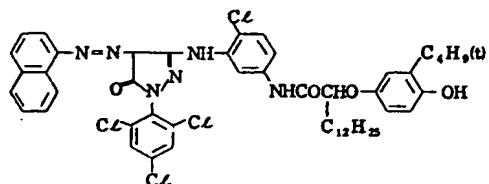
一般式[XVI]及び[XVII]で表わされるカラードマゼンタカブラー及びカラードシアンカブラーとしては、以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、またそれぞれ、2種以上を併用してもよい。

以下余白

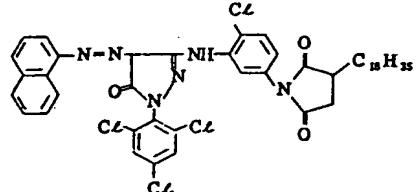
CM-1



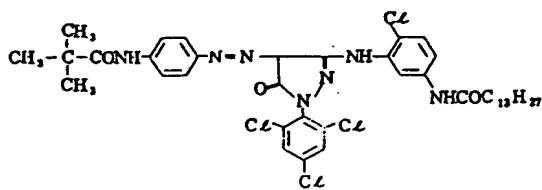
CM-2



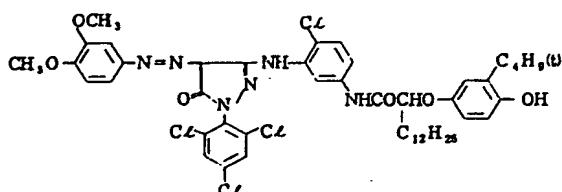
CM-3



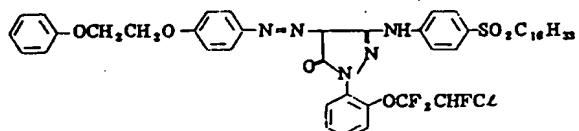
CM-4



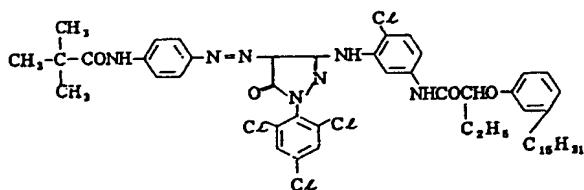
CM-5



CM-6



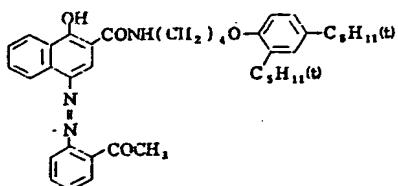
CM-7



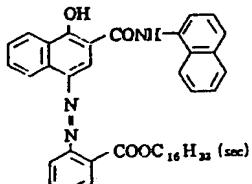
以下余白

カーボードシアンカブラーの例示化合物

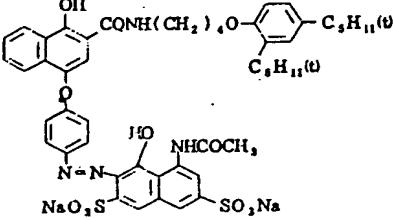
CC-1



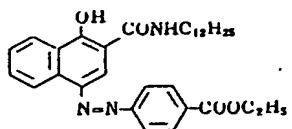
CC-2



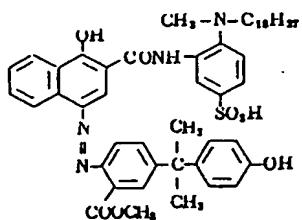
CC-3



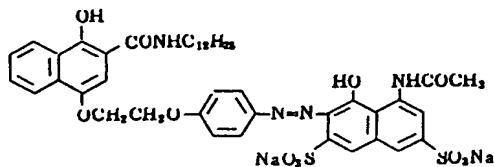
CC-1



CC-5



CC - 6



用い得るDIRカブラーは、以下の一般式
[XV] で表わされる。

一般式 (XVI)

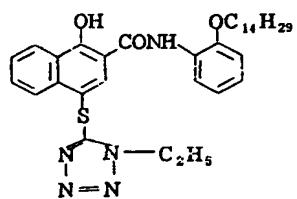
$$C_B = (J')_r = 1$$

式中、 C_p は発色現像主薬の酸化生成物とのカップリング可能な部位を有し、かつ、その部位より水素原子 1 個を除いた残基を表わし、 J' は発色現像主薬の酸化生成物との反応により C_p より放出され、分子内吸核置換反応、電子移動または加水分解等により I を放出可能な 2 個の基を表わし、 I は現像抑制基を表わし、 r は 0 または 1 を表わす。

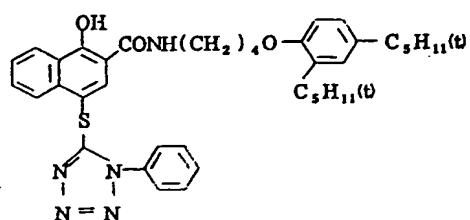
以下に好ましいDIRカブラーを例示するが、これらに限定されることはなく、各DIRカブラーは、それぞれ目的、用途により種々選択され、必要な場合2種以上を併用してもよい。

以下余白

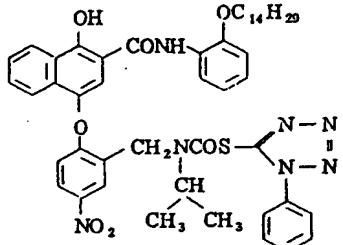
D - 1



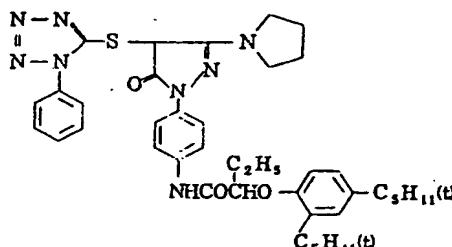
D-2



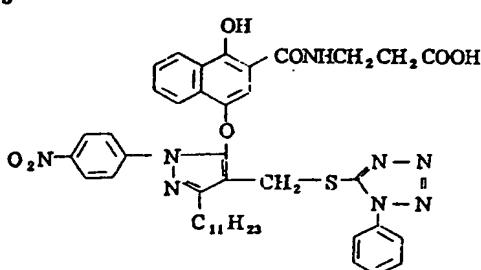
D-3



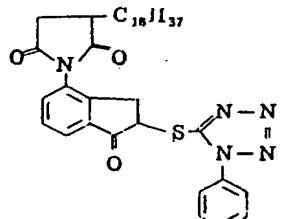
D-4



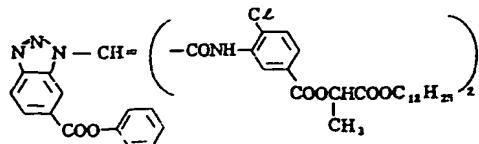
D-5



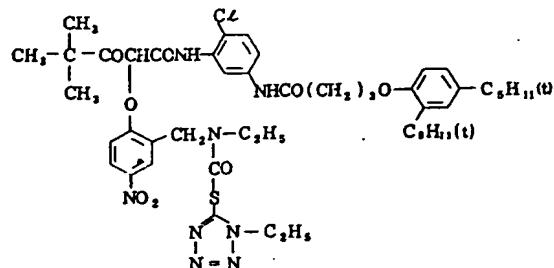
D-6



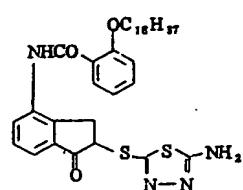
D-7



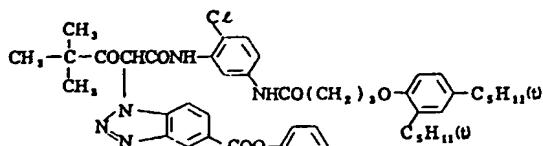
D-8



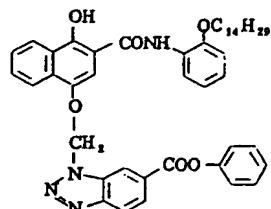
D-9



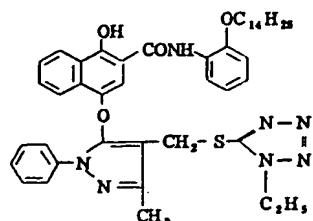
D-10



D-11

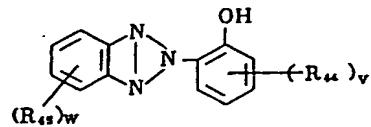


D-12



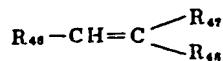
本発明において用い得る紫外線吸収剤としては、以下の一般式 [XIX] 及び一般式 [XX] で表わされる。

一般式 [XIX]



式中、R₄₄ は炭素数 1 から 20 のアルキル基を表わし、R₄₅ はハロゲン原子を表わし、v は 1 または 2 の整数を表わし、w は 0 または 1 の整数を表わす。v が 2 のとき、R₄₄ は同じであっても異っていてもよい。

一般式 [XX]



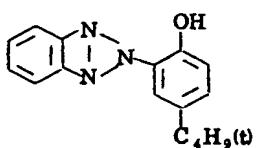
式中、R₄₆ はアリール基又はビニル基を表わし、R₄₇ 及び R₄₈ はそれぞれシアノ基、アルコキシカルボニル基又はアリールスルホニル基を表わす。

以下に、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光

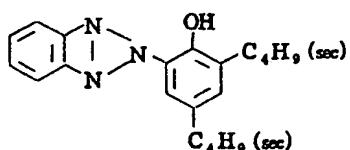
材料において用いられる紫外線吸収剤の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。又、必要に応じて 2 種以上を併用してもよい。

以下余白

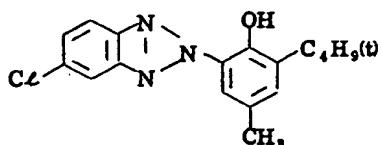
U-1



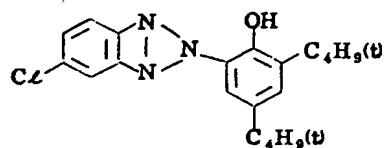
U-2



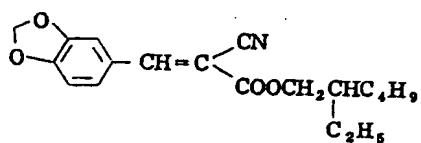
U-3



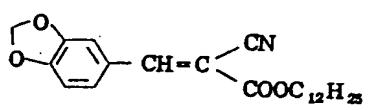
U-4



U-9

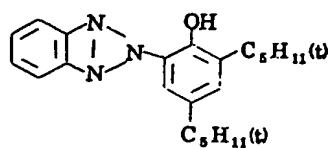


U-10

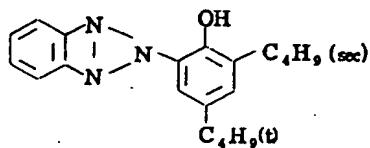


U-11

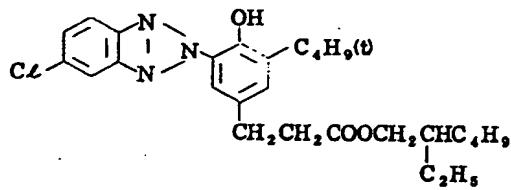
U-5



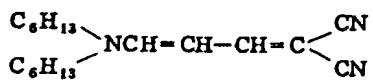
U-6



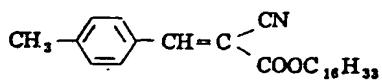
U-7



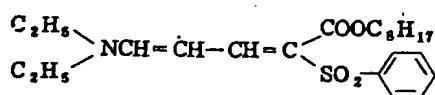
U-8



U-13



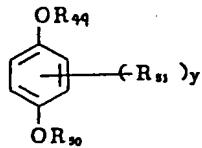
U-14



U-15

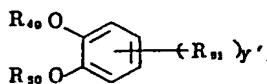
本発明において用い得る安定化剤としては、カブリ防止剤、画像色素安定化剤が挙げられるが、下記一般式【XXI】、【XXII】及び【XXIII】で表わされる。

一般式【XXI】



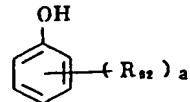
式中、R₄₉ 及び R₅₀ は、それぞれ水素原子又は炭素数 1 から 20 のアルキル基を表わし、R₅₁ は炭素数 1 から 20 のアルキル基またはスルホキシ基を表わし、y は 1 または 2 の整数を表わす。y が 2 のとき、R₅₁ は同じであっても異っていてもよく又、R₅₀ と R₅₁ は非金属原子群を用いて 5 頁又は 6 頁の環を形成してもよい。

一般式【XXII】



式中、R₄₉ 、R₅₀ 及び R₅₁ は、前記一般式【XXI】で表わされる R₄₉ 、R₅₀ 及び R₅₁ と同様である。y' は 1 または 2 の整数を表わすが、y' が 2 のとき、R₅₁ は同じであっても異っていてもよく、R₅₂ はオルト位で 5 頁又は 6 頁の環を形成してもよい。

一般式【XXIII】

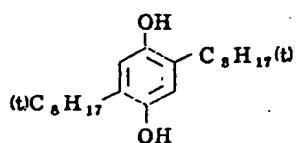


式中、R₅₂ はフェノキシカルボニル基、ベンゼンスルホンアミド基またはアルキルスルホンアミド基を表わし、a は 1 から 3 の整数を表わし、a が 2 以上のとき、R₅₂ は同じであっても異っていてもよい。

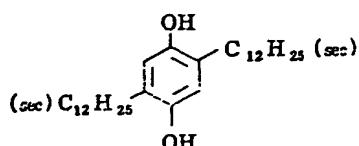
以下に前記一般式【XXI】、【XXII】及び【XXIII】で表わされる安定化剤の具体例を示すが、これらによって限定されることはなく、必要に応じ 2 種以上併用してもよい。

以下余白

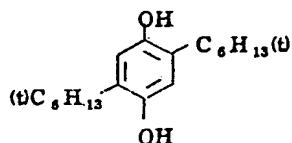
A-1



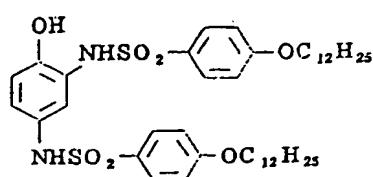
A-2



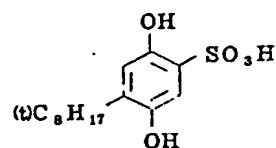
A-3



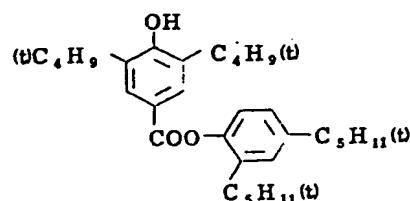
A-4



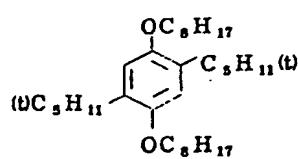
A-5



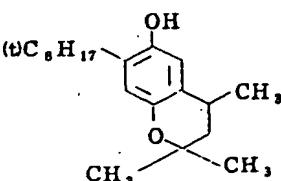
A-6



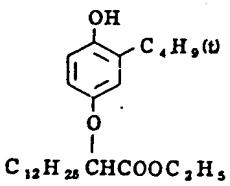
A-7



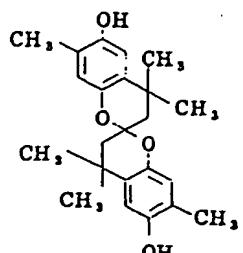
A-8



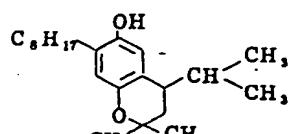
A-9



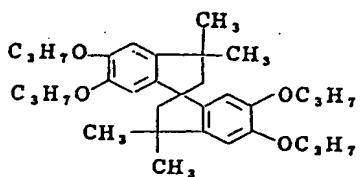
A-10



A-11



A-12



本発明のマゼンタカブラーとフェノール誘導体は、別々に分散して各々を同一のハロゲン化銀乳剤に加えてもよいが、好ましくは両者を同時に溶解して添加する方が良い。そして本発明のマゼンタカブラーをハロゲン化銀乳剤中に添加する場合、通常ハロゲン化銀1モル当たり、約0.005~2モルが好ましく、より好ましくは0.01~0.5モルの範囲で添加される。

また本発明のフェノール誘導体は本発明のマゼンタカブラーに対し多く添加されるほど本発明の効果が大きくあらわれるが、具体的には本発明のマゼンタカブラー1gに対し、0.1~10gが好ましく、より好ましくは、0.25~3gの範囲で添加される。

また、本発明においては、従来公知の種々の添加剤と組み合せて用いても本発明の目的は達成することが可能である。

特に、より好ましい組み合せをすることにより、本発明の目的が更に高いレベルで達成できたり、更に別の効果までつけ加えられるようになった。

即ち、DIRカブラーを用いることにより、粒状性の改良を行なうことができた。

高沸点溶媒との好ましい組み合せによって、本発明の効果を高めることができた。安定化剤（特にカブリ防止剤）と組み合せることにより、発色現象によって生じるカブリを押えることができた。ホルマリンスカベンジャーと組み合せることによりホルマリンによる発色性の低下および感度の変動を防止することができた。

のことから、これら若しくは他の添加剤を目的に応じて2種以上組み合せ用いられるることは充分に理解されるであろう。

用い得るDIRカブラーの添加量としては、ハロゲン化銀1モル当たり、0.001~2.0モル%の範囲で用いられることが好ましく、青、緑、赤の各感光性層が多層構成の場合には、高感度層においては、0.001~1.0モル%の範囲であり、特に好ましくは、0.01~0.8モル%である。低感度層においては、0.05~2.0モル%の範囲であり、特に好ましくは、0.1~1.5モル%である。

用い得る高沸点溶媒の添加量としては、カブラー重量に対する重量%で10~200wt%の範囲で用いられることが好ましく、特に好ましくは、50~150wt%である。

用い得る安定化剤（特にカブリ防止剤）の添加量としては、カブラー重量に対する重量%で0.1~10重量%の範囲で用いられることが好ましく、特に好ましくは、0.3~5重量%である。

用い得るホルマリンスカベンジャーの添加量は、好ましくは0.01~5g/m²であり、さらに好ましくは0.1~2g/m²である。

本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀としては、臭化銀、塩化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものが含まれる。

本発明に係るハロゲン化銀乳剤層を構成するハロゲン化銀乳剤は、通常行われる製法を始め、種々の製法、例えば特公昭46-7772号に記載されている如き方法、すなわち、溶解度が臭化銀よりも大きい、少なくとも一部の銀塩からなる銀塩粒子

の乳剤を形成し、次いでこの粒子の少なくとも一部を、臭化銀または沃臭化銀に変換する等の、所謂コンバージョン乳剤の製法、あるいは0.1μm以下の平均粒径を有する微粒子状ハロゲン化銀からなるリップマン乳剤の製法等あらゆる製法によって作成することができる。更に本発明のハロゲン化銀乳剤は、硫黄増感剤、例えばアリールチオカルバミド、チオ尿素、シスチン等、また活性あるいは不活性のセレン増感剤、そして還元増感剤、例えば第1スズ塩、ポリアミン等、貴金属増感剤、例えば金増感剤、具体的にはカリウムオーリチオシアネット、カリウムクロロオーレート、2-オーロスルホベンズチアゾールメチルクロリド等、あるいは、例えばルテニウム、ロジウム、イリジウム等の水溶性塩の増感剤、具体的にはアンモニウムクロロバラデート、カリウムクロロプラチネットおよびナトリウムクロロバラライト等の単独あるいは適宜併用で化学的に増感することができる。

また本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤は、

ために下引加工が施される。

かくして構成された本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、露光した後、発色現像処理として種々の写真処理方法が用いられる。本発明に用いられる好ましい発色現像液は、芳香族第1級アミン系発色現像主薬を主成分とするものである。この発色現像主薬の具体例としては、0-フェニレンジアミン系のものが代表的であり、例えばジエチル-0-フェニレンジアミン塩酸塩、モノメチル-0-フェニレンジアミン塩酸塩、ジメチル-0-フェニレンジアミン塩酸塩、2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン塩酸塩、2-アミノ-5-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ)トルエン、2-アミノ-5-(N-エチル-N-β-メタンスルホニアミドエチルアミノ)アミノトルエン硫酸塩、2-アミノ-5-(N-エチル-N-β-メタンスルホニアミドエチルアミノ)トルエン、4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ)アニリン、2-アミノ-5-(N-エチル-β-メトキシエチル)アミノ

種々の公知の写真用添加剤を含有させることができる。例えば「リサーチ・ディスクロージャー」1978年12月、N0. 17643に記載されているが如き写真用添加剤である。

本発明に使用されるハロゲン化銀は必要な感光波長域に感光性を付与するために、適当な増感色素の選択により分光増感がなされる。この分光増感色素としては種々のものが用いられ、これらは1種あるいは2種以上併用することができる。

本発明において有利に使用される分光増感色素としては、例えば米田特許2,269,234号、同2,270,378号、同2,442,710号、同2,454,620号、同2,776,280号に記載されている如きシアニン色素、メロシアニン色素または複合シアニン色素を代表的なものとして挙げることができる。

本発明に係る前記支持体としては、プラスチックフィルム、プラスチックラミネート紙、パライタ紙、合成紙等従来知られたものを写真感光材料の使用目的に応じて適宜選択すればよい。これらの支持体は一般に写真乳剤層との接着を強化する

トルエン等が挙げられる。これらのうち本発明の写真感光材料を処理する際、特に好ましく用いられる発色現像主薬としては2-アミノ-5-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ)トルエン、2-アミノ-5-(N-エチル-N-β-メタンスルホニアミドエチルアミノ)トルエンから選ばれるものである。これらの発色現像主薬は単独あるいは2種以上を併用して、また必要に応じて白黒現像主薬、例えばハイドロキノン等と併用して用いられる。更に発色現像液は、一般にアルカリ剤、例えば水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム等を含み、更に種々の添加剤、例えばハロゲン化アルカリ金属、例えば臭化カリウム、あるいは現像調節剤、例えばシトラジン酸等を含有しても良い。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、親水性コロイド層中に、前記の発色現像主薬を、発色現像主薬そのものとして、あるいは、そのプレカーサーとして含有していてもよい。発色現像

主張ブレカーサーは、アルカリ性条件下、発色現像主薬を生成しうる化合物であり、芳香族アルテヒド誘導体とのシップベース型ブレカーサー、多価金属イオン錯体ブレカーサー、フタル酸イミド誘導体ブレカーサー、リン酸アミド誘導体ブレカーサー、シュガーアミン反応物ブレカーサー、ウレタン型ブレカーサーが挙げられる。これら芳香族第1級アミン発色現像主薬のブレカーサーは、例えば米田特許第3,342,599号、同2,507,114号、同2,695,234号、同3,719,492号、英國特許803,783号、特開昭53-135628号、同54-79035号、リサーチ・ディスクロージャー誌15,159号、同12,146号、同13,924号に記載されている。

これらの芳香族第1級アミン系発色現像主薬又はそのブレカーサーは、現像処理する際に十分な発色が得られる量を添加しておく必要がある。この量は感光材料の種類等によって大分異なるが、おおむね感光性ハロゲン化銀1モル当たり0.1モルから5モルの間、好ましくは0.5モルから3モルの範囲で用いられる。これらの発色現像主薬また

でマゼンタカブラーの発色性が向上し、さらにホルマリン耐性に優れ、マゼンタカブラーの発色が長期にわたってその低下が少ない、即ち、保存安定性に優れ、しかもハロゲン化銀量およびカブラーの使用量を低減しても感度や発色性が十分に満足に保たれるハロゲン化銀写真感光材料が提供できた。

IV. 発明の具体的実施例

以下、実施例により本発明を具体的に述べるが、本発明の実施の態様がこれにより限定されるものではない。

【実施例-1】

第1表に示すように、本発明のマゼンタカブラーを各々0.1モルずつ取り、各々のカブラーへ下記第1表に示すようなフェノール誘導体を、カブラー重量の1/2倍量だけ加え、更にカブラー重量の等倍量のトリクロジルホスフェートおよび3倍量の酢酸エチルとの混合液を加え、60℃に加温して完全に溶解した。この溶液をアルカノールB(アルキルナタレンスルホネート、デュポン社

はそのブレカーサーは、単独でまたは、組み合せて用いることもできる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には通常、発色現像処理後に漂白および定着、または漂白定着、ならびに水洗の各処理が行なわれる。漂白剤としては、多くの化合物が用いられるが、中でも鉄(Ⅲ)、コバルト(Ⅲ)、錫(Ⅱ)、など多価金属化合物、とりわけ、これらの多価金属カチオンと有機酸の錯塩、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸のようなアミノボリカルボン酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、ジグリコール酸、ジチオグリコール酸などの金属錯塩あるいはフェリシアン酸塩類、重クロム酸塩などが単独または適当な組み合せで用いられる。

【発明の具体的効果】

以上述べた如く、本発明によれば前記一般式【I】で示されるマゼンタカブラーと前記一般式【II】で示されるフェノール誘導体を組み合せて感光性乳剤層中に含有させることにより、高感度

製)の5%水溶液160mlを含む5%セラチン水溶液1600mlと混合し、コロイドミルにて乳化分散し乳化物を得た。しかるのち、この分散液を感光性ホウ化銀乳剤(ホウ化銀6モル%含有)1kgに組1モルに対してカブラーが0.1モルになるように添加し、硬膜剤として1,2-ビス(ビニルスルホニル)エタンの2%溶液(水:メタノール=1:1)20mlを加え、下引きされた透明なポリエステルフィルム上に塗布、乾燥し試料1~22を作成した。(塗布量20mg/100cm²)

このようにして得られた試料を常法に従ってウエッジ露光を行った後、以下の現像処理を行い、センシトメトリーを求め、感度および最高濃度(以下D_{max}という)を求め、第1表にその結果を示した。

また、別途に上記と同様の2組の試料を用意し、1組は0.9%のホルマリン水溶液6ccと共に25℃、相対湿度65%に調整した暗黒下の密閉容器に入れ、3日間放置した後、もう1組の何ら処理を施していない試料と共に以下の現像処理を行った。(処

理-Aとする)

さらに別途に上記と同様の2相の試料を用意し、1相は30℃、相対湿度60%に調整された暗黒下の恒温室内8ヶ月間放置した後、冷蔵庫にて保存しておいたもう1相の未処理の試料と共に、以下の現像処理を行った。(処理-Bとする)

各々の処理について、以下の定義の残存率を求め、第1表に示した。

$$\text{残存率} = \frac{\text{処理-A又は処理-Bを施した試料の密度又は} D_{max}}{\text{未処理試料の密度又は} D_{max}} \times 100$$

[処理工程] (38℃)	処理時間
発色現像	3分15秒
漂白	1分30秒
水洗	3分15秒
定着	6分30秒
水洗	3分15秒
安定浴	1分30秒

処理工程において使用した処理液組成は下記の如くであった。

以下余白

[発色現像液組成]

4-アミノ-3-メチル-N-	-
エチル-N-(β-ヒドロキシ	
エチル)-アニリン硫酸塩	4.75g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25g
ヒドロキシアミン1/2硫酸塩	2.0g
無水炭酸カリウム	37.5g
臭化ナトリウム	1.3g
ニトリロトリ酢酸3ナトリウム塩	
(1水塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g
水を加えて1ℓとし、水酸化カリウムを用いて	
pH 10.0に調整する。	

[漂白液組成]

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄	
アンモニウム塩	100.0g
エチレンジアミンテトラ酢酸	
2アンモニウム塩	10.0g
臭化アンモニウム	15.0g
水酢酸	10.0mℓ

水を加えて1ℓとし、アンモニア水を用いてpH 6.0に調整する。

[定着液組成]

チオ硫酸アンモニウム(50%水溶液)	162mℓ
無水亜硫酸ナトリウム	12.4g
水を加えて1ℓとし、酢酸を用いてpH 6.5に	
調整する。	

[安定化液組成]

ホルマリン(37%水溶液)	5.0mℓ
コニダックス	7.5mℓ
(小西六写真工業株式会社製)	
水を加えて1ℓとする。	

以下余白

第 1 表

試料No	カブラー	フェノール誘導体	センシトメトリー		処理Aの残存率(3)		処理Bの残存率(3)		備考
			比感度(1)	比Dmax(2)	感度	Dmax	感度	Dmax	
1	M-1	-	100	100	134	48	100	94	比較
2	'	例示化合物(P-6)	102	105	123	47	100	90	"
3	例示カブラー(22)	-	90	110	63	55	76	78	"
4	'	例示化合物(P-6)	135	122	75	70	90	94	本発明
5	'	'(P-8)	140	141	78	74	92	97	"
6	'	'(P-9)	138	135	73	72	91	96	"
7	例示カブラー(23)	-	67	95	58	61	30	55	比較
8	'	例示化合物(P-8)	118	133	98	88	95	95	本発明
9	'	'(P-11)	105	123	99	89	90	93	"
10	'	'(P-20)	100	115	98	88	89	99	"
11	例示カブラー(26)	-	111	111	60	63	72	73	比較
12	'	例示化合物(P-16)	132	127	97	86	95	97	本発明
13	'	'(P-4)	125	125	98	87	93	92	"
14	例示カブラー(7)	-	84	121	59	65	70	40	比較
15	'	例示化合物(P-7)	115	135	115	91	90	79	本発明
16	'	'(P-25)	108	138	110	90	95	85	"

第 1 表 (続き)

試料No	カブラー	フェノール誘導体	センシトメトリー		処理Aの残存率(3)		処理Bの残存率(3)		備考
			比感度(1)	比Dmax(2)	感度	Dmax	感度	Dmax	
17	例示カブラー(38)	-	119	79	58	60	15	20	比較
18	'	例示化合物(P-9)	125	110	98	88	78	88	本発明
19	'	'(P-14)	126	120	95	85	75	90	"
20	例示カブラー(47)	-	150	100	98	55	95	85	比較
21	'	例示化合物(P-12)	161	120	98	68	98	95	本発明
22	'	'(P-8)	165	135	98	74	98	98	"

なお、第1表において、比感度は最小濃度 $+0.1$ の発色濃度を与える露光量の逆数であり、試料N0.1を100とした時の相対値で示す。また、比D_{max}は、試料N0.1を100とした時の相対値である。

第1表より、4当量カブラーである比較のM-1は、本発明のフェノール誘導体を併用してもほとんど発色性の向上は見られない。また、処理-Aを施すことによってD_{max}の低下が著しいが、これは本発明のフェノール誘導体を併用しても改良されない。

また、本発明のマゼンタカブラーは、単独では発色が不十分であったり、あるいは処理-A、処理-Bを施すことにより、発色性が低下したりする。それに対し、本発明のマゼンタカブラーに、本発明のフェノール誘導体を併用すると、発色性が著しく向上し、かつ、処理-A、処理-Bなどの強制劣化による発色性の低下が有効に防止されるのがわかる。

9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホブチル)チアカルボシアニンヒドロキシド: および無水2-[2-((5-クロロ-3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリデン)メチル)-1-ブチニル-5-クロロ-3-(4-スルホブチル)ベンゾオキサゾリウムを加えたのちに4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザイデン1.0g、1-フェニル-5-メルカブトテラゾール20.0mgを加え赤感性低感度乳剤を得た。

次いで、シアンカブラー、DIR化合物、カラードシアンカブラー、カブリ防止剤および高沸点溶媒を酢酸エチル150ml中に加え、加熱溶解し、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダ5gを含む7.5%セラチン水溶液550ml中に加えてコロイドミルにて乳化分散した。分散物を加熱し、酢酸エチルを除去した後、これに上記赤感性低感度乳剤を加えて銀3g/ ml^2 の割合で乾燥膜厚4.0μになるように塗布した。

層4: 赤感性高感度ハロゲン化銀乳剤層

沃良化銀乳剤(平均粒子サイズ1.2μ、沃化銀

[実施例-2]

下引きされた透明なポリエスチルベース上に、下記の各層を支持体側より、順次設層し、下記第2表に示される構成の各試料を作製した。

層1: ハレーション防止層

黒色コロイド銀を含むゼラチン水溶液を銀0.5g/ ml^2 の割合で乾燥膜厚3.0μになるよう塗布した。

層2: 中間層

ゼラチン水溶液を乾燥膜厚1.0μになるよう塗布した。

層3: 赤感性低感度ハロゲン化銀乳剤層

沃良化銀乳剤(平均粒子サイズ0.6μ、沃化銀4モル%を含む沃良化銀乳剤と、平均粒子サイズ0.3μ、沃化銀4モル%を含む沃良化銀乳剤を2:1の比率で混合した)を金および硫黄増感剤で化学増感し、更に赤感性増感色素として、無水9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)-4,5,4',5'-ジベンゾチアカルボシリジンヒドロキシド: 無水5,5'-ジクロロ-

7モル%を含む)を金および硫黄増感剤で化学増感し、更に赤感性増感色素として無水9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)-4,5,4',5'-ジベンゾチアカルボシリジンヒドロキシド: 無水3,3'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)チアカルボシリジンヒドロキシド: および無水2-[2-((5-クロロ-3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリデン)メチル)-1-ブチニル-5-クロロ-3-(4-スルホブチル)ベンゾオキサゾリウムを加えたのちに4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザイデン1.0gおよび1-フェニル-5-メルカブトテラゾール10.0mgを加え赤感性高感度乳剤を得た。

さらに、シアンカブラー、DIR化合物、カブリ防止剤および高沸点溶媒を酢酸エチル6.0mlに加え、加熱溶解し、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダ1.5gを含む7.5%セラチン水溶液30ml中に加えてコロイドミルにて乳化分散した分散物に、上記赤感性高感度乳剤を加えて、

銀 $2\text{ g} / \text{cm}^2$ の割合で乾燥膜厚 $2.0\text{ }\mu$ になるよう塗布した。

層5：中間層

層2と同一。

層6：銀感性低感度ハロゲン化銀乳剤層

平均粒子サイズ $0.6\text{ }\mu$ 、沃化銀4モル%を含む沃臭化銀乳剤と平均粒子サイズ $0.3\text{ }\mu$ 、沃化銀7モル%を含む沃臭化銀乳剤を、それぞれ金および硫黄増感剤で化学増感し、更に銀感性増感色素として無水5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ジ-(3-スルホブチル)オキサカルボシアニンヒドロキシド；無水3, 3'-ジフェニル-9-エチル-3, 3'-ジ-(3-スルホブチル)オキサカルボシアニンヒドロキシド；および無水9-エチル-3, 3'-ジ-(3-スルホブロピル)-5, 6, 5', 6'-ジベンゾオキサカルボシアニンヒドロキシドを加え、次いで4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインテン 1.0 g および1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール 20.0 mg を加えて通常の方法で調製した。

ニンヒドロキシド；および無水9-エチル-3, 3'-ジ-(3-スルホブロピル)-5, 6, 5', 6'-ジベンゾオキサカルボシアニンヒドロキシドを加え、次いで4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインテン 1.0 g および1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール 10.0 mg を加えて銀感性高感度ハロゲン化銀乳剤を得た。

更にマゼンタカブラー、DIRカブラー、カラードマゼンタカブラー、カブリ防止剤、本発明のフェノール誘導体（比較試料は無添加）、および高沸点溶媒を酢酸エチル 200 ml 中に加え、加熱溶解し、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダを含む7.5%セラチン水溶液中に加え、コロイドミルにて乳化分散した分散物に上記銀感性高感度乳剤を加えて、第3表の銀の割合になるよう塗布した。

層8：中間層

層2と同一。但し、ホルマリンスカベンジャーを含む。

法で調製した。この様にして得られた2種類のハロゲン化銀乳剤を1:1の比率で混合し、銀感性低感度ハロゲン化銀乳剤を得た。

更にマゼンタカブラー、DIRカブラー、カラードマゼンタカブラー、カブリ防止剤、本発明のフェノール誘導体（比較試料は無添加）、および高沸点溶媒を酢酸エチル 240 ml 中に加え、加熱溶解し、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダを含む7.5%セラチン水溶液中に加え、コロイドミルにて乳化分散した分散物に、上記銀感性低感度乳剤を加えて、第3表の銀の割合になるよう塗布した。

層7：銀感性高感度ハロゲン化銀乳剤層

沃臭化銀乳剤（平均粒子サイズ $1.2\text{ }\mu$ 、沃化銀7モル%を含む）を金および硫黄増感剤で化学増感し、更に銀感性増感色素として、無水5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ジ-(3-スルホブチル)オキサカルボシアニンヒドロキシド；無水5, 5'-ジフェニル-9-エチル-3, 3'-ジ-(3-スルホブチル)オキサカルボシアニンヒドロキシド；および無水9-エチル-3, 3'-ジ-(3-スルホブロピル)-5, 6, 5', 6'-ジベンゾオキサカルボシアニンヒドロキシドを加え、次いで4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインテン 1.0 g および1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール 20.0 mg を加えて通常の方法で調製した。

層9：黄色フィルター層

黄色コロイド銀を分散せしめたセラチン水溶液中に2, 3-ジ-*t*-オクチルハイドロキノン 3 g とジ-2-エチルヘキシルフタレート 1.5 g を酢酸エチル 10 ml 中に加え、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダ 0.3 g を含むセラチン水溶液中に分散せしめた分散液を加え、これをセラチン $0.9\text{ g} / \text{cm}^2$ 、2, 5-ジ-*t*-オクチルハイドロキノン $0.10\text{ g} / \text{cm}^2$ の割合で乾燥膜厚 $1.2\text{ }\mu$ になるよう塗布した。（第2表のホルマリンスカベンジャーを含む。）

層10：青感性低感度ハロゲン化銀乳剤層

沃臭化銀乳剤（平均粒子サイズ $0.6\text{ }\mu$ 、沃化銀6モル%を含む）を金および硫黄増感剤で化学増感し、更に増感色素として無水5, 5'-ジメトキシ-3, 3'-ジ-(3-スルホブロピル)チアシアニンヒドロキシドを加え、次いで4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインテン 1.0 g 、1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール 20.0 mg を加えて通常の方法で調製し、

青感性低感度ハロゲン化銀乳剤を作製した。

更にイエロー・カブラー及び高沸点溶媒を、酢酸エチル300ml中に加え、加熱溶解し、トリイソアロピルナフタレンスルホン酸ソーダを含む7.5%セラチン水溶液中に加え、コロイドミルにて乳化分散した分散物に、上記青感性低感度乳剤を加えて、銀1g/m²の割合で乾燥膜厚4.0μになるように塗布した。

層11：青感性高感度ハロゲン化銀乳剤層

沃吳化銀乳剤（平均粒子サイズ1.2μ、沃化銀7モル%を含む）を金および硫黄増感剤で化学増感し、更に増感色素として無水5,5'-ジメトキシ-3,3'-ジ-（3-スルホプロピル）チアシアニンヒドロキシドを加え、次いで4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインテン1.0gおよび1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール10.0mgを加えて通常の方法で調製し、青感性高感度ハロゲン化銀乳剤を作製した。

更にイエロー・カブラー及び高沸点溶媒を、酢酸

エチル240ml中に加え、加熱溶解し、トリイソアロピルナフタレンスルホン酸ソーダを含む7.5%セラチン水溶液中に加えてコロイドミルにて乳化分散した分散物に、上記青感性高感度乳剤を加えて、銀1g/m²の割合で乾燥膜厚2.0μになるように塗布した。

層12：中間層

高沸点溶媒としてHBS-26を、紫外線吸収剤としてU-5を酢酸エチル4ml中に加え、トリイソアロピルナフタレンスルホン酸ソーダを含む7.5%セラチン水溶液中に加えてコロイドミルにて乳化分散した、これをセラチン1.0g/m²の割合で乾燥膜厚1.0μになるように塗布した。

層13：保護層

100ml当たりセラチン4g、1,2-ビスビニルスルホニルエタン0.2gを含むセラチン水溶液をセラチン1.3g/m²の割合で乾燥膜厚1.2μになるように塗布した。

以下余白

第2表

試料No.	23(比較)						
	カブラーNo. (添加量)	フェノール 防導体 (添加量)	高沸点 溶媒 (添加量)	D I R カブラー (添加量)	カラード カブラー (添加量)	カブリ 防止剤 (添加量)	ホルマリン スカベンジャー (添加量)
保護層							
層12			HBS-26 2				
層11	Y-3 1 1		HBS-4 5 0				
層10	Y-3 3 4		HBS-4 5 0				
層9						S-7 0.2	
層8						S-7 0.2	
層7	M-1 1.9		HBS-26 1 0 0	D-6 0.0 3	CM-3 0.3	A-1 1.6	
層6	M-1 1.0 0		HBS-26 1 0 0	D-6 0.5	CM-3 0.8	A-1 0.5	
層5							
層4	C-2 1.8		HBS-26 1 0 0			A-1 0.5	
層3	C-1 1.0 0		HBS-26 1 0 0	D-5 0.5	CC-3 0.0 1	A-1 0.5	
層2							
層1							
	支 持 体						

第2表(続き)

試料No.	24(本発明)						
	カブラーNo. (添加量)	フェノール 防導体 (添加量)	高沸点 溶媒 (添加量)	D I R カブラー (添加量)	カラード カブラー (添加量)	カブリ 防止剤 (添加量)	ホルマリン スカベンジャー (添加量)
保護層							
層12				HBS-26 2			
層11	Y-3 1 1			HBS-26 6 0			
層10	Y-3 3 4			HBS-27 5 0	D-1 0 0.1		
層9							S-6 0.2
層8							S-7 0.2
層7	(2 2) 1.2	P-1 2 1 0 0	HBS-28 1 0 0	D-9,D-6 0.01,0.04	CM-1 0.2	A-1 0.8	
層6	(4) 8.5	P-7 5 0	HBS-28 1 0 0	D-5 0.5	CM-1 0.7	A-1 0.7	
層5							
層4	C-2 1.8			HBS-26 1 0 0	D-2 0.4		A-4 0.7
層3	C-1 1.0 0			HBS-26 1 0 0	D-5 0.5	CC-3 0.3	A-4 0.7
層2							
層1							
	支 持 体						

第 2 表(続き)

試料No.	25(本発明)						
	カブラー Mn (添加量)	フェノール 誘導体 (添加量)	高沸点 溶媒 (添加量)	D I R カブラー (添加量)	カラード カブラー (添加量)	カブリ 防止剤 (添加量)	ホルマリン スカベンジャー (添加量)
保液層							
層 12			HBS-26 2				
層 11	Y-3 11		HBS-4 50				
層 10	Y-4 38		HBS-4 50	D-8 0.08			
層 9						S-4 0.3	
層 8						S-7 0.2	
層 7 (45) 1.3	P-17 100	HBS-26 100	D-4 0.04	CM-3 0.3	A-1 1.8		
層 6 (26) 7.6	P-6 75	HBS-26 50	D-7 0.4	CM-3 0.8	A-1 0.5		
層 5							
層 4	C-2 1.6		HBS-4 100	D-3 0.4		A-1 0.5	
層 3	C-7 10.0		HBS-4 100	D-3 0.4	CC-3 0.01	A-1 0.5	
層 2							
層 1							
支 持 体							

第 2 表(続き)

試料No.	26(本発明)						
	カブラー Mn (添加量)	フェノール 誘導体 (添加量)	高沸点 溶媒 (添加量)	D I R カブラー (添加量)	カラード カブラー (添加量)	カブリ 防止剤 (添加量)	ホルマリン スカベンジャー (添加量)
保液層							
層 12			HBS-26 2				
層 11	Y-9 10		HBS-4 50				
層 10	Y-9 35		HBS-4 50	D-10 0.08			
層 9							S-4 0.3
層 8							S-26 0.1
層 7 (19) 1.4	P-8 100	HBS-26 100	D-7 0.05	CM-7 0.3	A-1 2.0		
層 6 (16) 9.0	P-14 50	HBS-26 100	D-7 0.4	CM-7 0.6	A-1 0.7		
層 5							
層 4	C-9 1.8		HBS-9 50	D-7 0.5			A-1 0.5
層 3	C-8 10.0		HBS-9 75	D-7 0.5	CC-3 0.01	A-1 0.5	
層 2							
層 1							
支 持 体							

なお、第2表において、添加量はハロゲン化銀1モル当りの添加量を示し、カブラー、D I Rカブラー、カラードカブラーはモル%で、フェノール誘導体、高沸点溶媒、カブリ防止剤は、カブラー量に対する重量%で、ホルマリンスカベンジャーは単位 m^2 当りの重量(g/m^2)で示した。但し、層12に用いた高沸点溶媒は重量(g/m^2)で示した。

かくして得られた試料を、実施例-1と同様にして露光、現像をしたところ、全試料で、ほぼ同一のセンシトメトリーが得られた。ただし、層7と層6の銀の量および乾燥膜厚は第3表のとおりである。

以下余白

第 3 表

試料No.	層 7		層 6	
	銀量 g/m^2	乾燥膜厚 (μ)	銀量 g/m^2	乾燥膜厚 (μ)
23(比較)	1.5	1.0	2.0	4.0
24(本発明)	1.1	0.75	1.6	3.2
25(本発明)	1.0	0.7	1.5	2.8
26(本発明)	0.9	0.65	1.4	2.5

本発明による試料24~26はいずれも塗布銀量、乾燥膜厚ともに少ないことが分かる。

さらに、上記と同じ試料を実施例-1の処理-Aおよび処理-Bによる強制劣化試験を施して感度およびD_{max}を測定した結果を第4表に示す。

以下余白

第 4 表

		処理 A の		処理 B の	
		残存率		残存率	
		感度	D _{max}	感度	D _{max}
比較	B	99	100	100	98
	G	130	75	100	95
	R	95	85	90	75
本発明	B	99	100	100	100
	G	99	98	100	99
	R	100	99	99	98
本発明	B	100	100	100	99
	G	99	100	98	100
	R	99	100	100	97
本発明	B	100	99	99	100
	G	100	99	98	100
	R	99	100	100	99

第4表の結果より明らかなように、本発明の試料N0.24,25,26は、比較試料N0.23に比べていずれに於ても、発色濃度及び感度の変動が少なく、特に、処理-Aのホルマリン存在の保存の条件下においても安定なカラーバランスを有するハログン化銀カラー写真感光材料であることがわかった。

特許出願人 小西六写真工業株式会社
代理人 弁理士 市之瀬 宮夫

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.